

FACULTAD DE CIENCIAS
Dpto. Química-Física Aplicada



Síntesis directa de peróxido de hidrógeno con catalizadores de paladio sobre soportes ácidos



Gema Blanco Brieva
Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC
Madrid, 2007



FACULTAD DE CIENCIAS
Dpto. Química-Física Aplicada

Síntesis directa de peróxido de hidrógeno con catalizadores de paladio sobre soportes ácidos

MEMORIA

Para aspirar al grado de

DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS



Gema Blanco Brieva

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC

Madrid, 2007

Gema Blanco Brieva

**Síntesis directa de peróxido de hidrógeno con
catalizadores de paladio sobre soportes ácidos**

MEMORIA

Para aspirar al grado de

DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS

Dirigida por:

Prof. Dr. D. José Luís García Fierro

Profesor de investigación

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC)

Dr. D. José Miguel Campos Martín

Científico Titular

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC)

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS
Dpto. Química-Física Aplicada

Año 2007

Contenido

- I. Introducción y Objetivos
 - II. Métodos experimentales
 - III. Catalizadores de Pd-resinas de intercambio iónico
 - IV. Preparación de soportes de sílice modificados
 - V. Catalizadores soportados de Pd en sílice funcionalizada
 - VI. Conclusiones
- Anexo

I. Introducción

1	Introducción	1
2	Necesidad de nuevas vías de producción de peróxido de hidrógeno	3
3	Proceso de Producción a Escala industrial	9
	3.1 Autoxidación de Antroquinona	9
	3.2 Oxidación de Alcoholes secundarios	13
	3.2.1 2-Propanol	13
	3.2.2 Alcohol Metilbencílico	14
	3.3 Síntesis electroquímica	17
4	Síntesis directa	19
	4.1 Catalizadores	22
	4.2 Disolventes	27
	4.3 Membranas	29
5	Resumen	30
6	Objetivos	33
7	Bibliografía	36

1 Introducción

El peróxido de hidrógeno (H_2O_2) fue descubierto por Thenard en 1818 al mezclar peróxido de barrio con ácido nítrico. El peróxido de hidrógeno es un agente oxidante muy versátil, que resulta efectivo en todo el rango de pH y posee un potencial de oxidación alto ($E_0 = 1.763 \text{ V}$ a pH = 0, $E_0 = 0.878 \text{ V}$ a pH = 14). Otro aspecto positivo es que da lugar a agua como único producto. Las diferentes reacciones en las que puede participar el peróxido de hidrógeno se agrupan, dependiendo del tipo de sustrato, como se resume en las ecuaciones (1-5).



Figura 1 Sello postal emitido en Francia en 1957 con motivo del centenario de la muerte de L. J. Thenard

<i>Descomposición:</i>	$2 \text{ H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{O} + \text{O}_2$	1
<i>Oxidación:</i>	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{MO} + 2 \text{ H}_2\text{O}$	2
<i>Adición:</i>	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{A} \rightarrow \text{AH}_2\text{O}_2$	3
<i>Reducción:</i>	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{R} \rightarrow \text{RH}_2 + \text{O}_2$	4
<i>Sustitución:</i>	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{RX} \rightarrow \text{ROOH} + \text{HX}$	5

La descomposición del peróxido de hidrógeno (Eq. 1) se debe controlar porque la reacción produce oxígeno gas y calor (100.4 kJ/mol). El rango de descomposición depende de la temperatura y la concentración de peróxido. El peróxido de hidrógeno se descompone en presencia de muchas sustancias, incluyendo la mayoría de los metales de transición y sus compuestos, los cuales catalizan la descomposición del peróxido de hidrógeno, así como compuestos orgánicos. Esta reacción de descomposición también está catalizada por la enzima catalasa, cuya principal función en el cuerpo es eliminar los productos tóxicos del metabolismo y reducir el estrés oxidativo. El rango de descomposición del H_2O_2 se puede minimizar eliminando las impurezas y adicionando estabilizantes. Un estabilizante muy habitual es el pirofosfato sódico puesto que es un agente quelante para impurezas que pueden actuar como un catalizador de descomposición. Otro estabilizante habitual es el estannato sódico que forma un coloide protector. El peróxido de hidrógeno es un agente oxidante fuerte (Eq. 2), lo que le hace ser un buen candidato para la oxidación de una gran variedad de sustratos orgánicos e inorgánicos en reacciones en fase líquida, bajo condiciones de reacción suaves. El peróxido de hidrógeno se enlaza molecularmente a peróxidos metálicos (M_2O_2 , $\text{M} =$

metal alcalino; $M'O_2$, M' = metales alcalinotérreos), oxisales, acetato de zirconio, percarbonatos, urea para formar un aducto urea-peróxido de hidrógeno (UHP) y compuestos nitrogenados (Eq. 3) para formar peroxihidratos cristalinos. Algunos compuestos como el $KMnO_4$, $Ce(SO_4)_2$, $NaClO$ y Cl_2 son capaces de oxidar el peróxido de hidrógeno a oxígeno gaseoso (Eq. 4). Esta propiedad se emplea para la determinación volumétrica de la concentración del peróxido de hidrógeno con el $KMnO_4$, y $Ce(SO_4)_3$. Las reacciones de sustitución del peróxido de hidrógeno con reactivos orgánicos dan lugar a gran variedad de peroxo compuestos (Eq. 5), que son muy utilizados en las síntesis orgánicas y tienen muchas aplicaciones.

2 Necesidad de nuevas vías de producción de peróxido de hidrógeno

En la actualidad el peróxido de hidrógeno se produce mediante el proceso de oxidación de antraquinona (AO) [1, 2] en el cual el hidrógeno y oxígeno reaccionan indirectamente con un derivado de la antraquinona (normalmente 2-etilantraquinona). El peróxido de hidrógeno que proviene del proceso AO, posteriormente se purifica y se concentra. Su comercialización, en general, se realiza en forma de disolución acuosa, normalmente en concentraciones del 35, 50, y 70 % en peso, con la adición de un agente estabilizante. Para algunas aplicaciones, por ejemplo como aditivo de detergente, se sirve usualmente como perborato o percarbonato sódico, que son precursores sólidos estables del peróxido de hidrógeno, que desprenden H_2O_2 cuando se disuelven en agua. Debido a su bajo peso molecular, el peróxido de hidrógeno es un agente oxidante más eficaz que otros, como por ejemplo el ácido nítrico y el hipoclorito sódico (Tabla 1). Es estable y seguro desde el punto de vista del manejo químico y presenta la ventaja de ser

soluble en agua y en muchos disolventes orgánicos o en el mismo sustrato. El H_2O_2 es atractivo desde el punto de vista medioambiental ya que los únicos productos de descomposición son agua y oxígeno, particularidad que le hace ser uno de los oxidantes químicos más limpios y versátiles (Figura 2). Las ventajas medioambientales que presenta este oxidante hacen que se emplee, en gran medida, en muchos procesos, como en el blanqueo de pasta de papel, industria textil, fabricación de detergentes, tratamiento de aguas y numerosos procesos de oxidación.

Tabla 1 Algunos agentes oxidantes empleados a nivel industrial

Oxidante	Oxígeno activo (% en peso)	Subproducto
H_2O_2	47.1	H_2O
$t\text{-BuOOH}$	17.8	$t\text{-BuOH}$
HNO_3	25.0	NO_x , N_2O , N_2
N_2O	36.4	N_2
NaClO	21.6	NaCl
NaClO_2	35.6	NaCl
NaBrO	13.4	NaBr
" KHSO_5 " ^a	10.5	KHSO_4
NaIO_4 ^b	29.9	NaI
PhIO	7.3	PhI

^a Estabilizado y comercializado como la "sal triple": $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ (oxone®)

^b Asumiendo el uso de los cuatro átomos de oxígeno

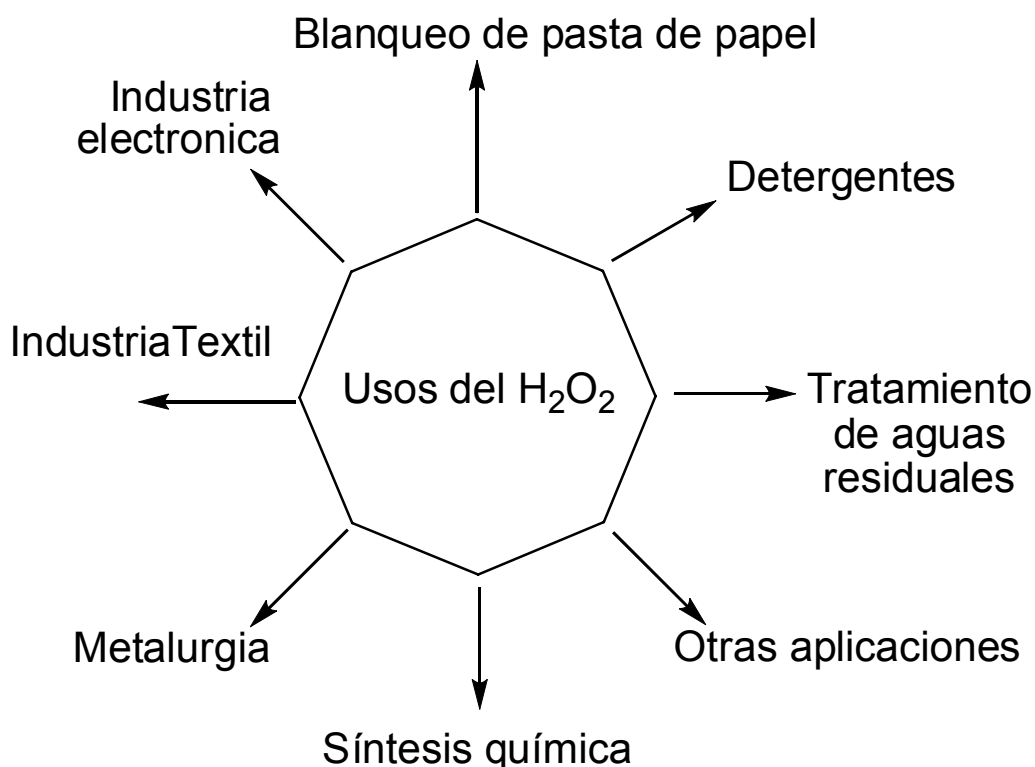


Figura 2 Principales usos del peróxido hidrógeno

Actualmente la aplicación más importante del peróxido de hidrógeno es como blanqueante de pasta de papel [3-6] ya que reemplaza a los métodos basados en cloro lo que implica necesariamente producción de compuestos halogenados, como subproductos, que no son recomendables desde el punto de vista medioambiental. En medio alcalino, el anión hidroperoxilo elimina varios cromóforos presentes en la estructura de la lignina, especialmente los grupos carbonilo que reaccionan fácilmente con el grupo nucleófilo HOO^- . Además del uso para el blanqueo de los residuos coloreados de la lignina, originados en el tratamiento de la pasta de papel,

el peróxido de hidrógeno tiene un cometido muy importante en el blanqueo del papel reciclado, donde se requiere eliminar tintes. Esto se consigue mediante una combinación de H_2O_2 y diferentes etapas de blanqueo utilizando ditionato sódico.

El peróxido de hidrógeno se utiliza ampliamente en la industria textil. Este agente oxidante aporta ventajas notables respecto a las demás alternativas existentes, tales como el hipoclorito sódico y bisulfito sódico, ya que el H_2O_2 no presenta problemas de toxicidad, ni siquiera en los efluentes acuosos, y además no es corrosivo. En esta línea, el peróxido de hidrógeno se emplea en la fabricación de detergentes formando el percarbonato sódico o el perborato sódico, los cuales liberan peróxido de hidrógeno cuando se disuelven en agua. El percarbonato sódico está siendo sustituido por el perborato sódico en las formulaciones de los detergentes debido a que éste se disuelve en agua a temperatura más baja. Los detergentes o blanqueantes formulados con percarbonato/perborato sódico tienen una gran capacidad de eliminar manchas. El H_2O_2 también es un protector del color, de su brillo y evita que el tejido adquiera un color amarillento o incluso oscuro, como ocurre con blanqueantes que poseen hipoclorito. El percarbonato/perborato sódico es además efectivo como desinfectante frente a bacterias o virus.

El peróxido de hidrógeno se emplea en una gran variedad de tratamientos medioambientales, entre los que el tratamiento de aguas residuales, para eliminar las emisiones de sulfuro de hidrógeno (H_2S), y el tratamiento de una gran variedad de desechos industriales [7] son los más importantes. El peróxido de hidrógeno también se utiliza como fuente de radicales hidroxilo en los llamados Procesos Avanzados de Oxidación [8]. Los radicales hidroxilo son los oxidantes más potentes que existen después del fluor. Otro uso es el tratamiento de los componentes tóxicos de los gases como óxidos de nitrógeno y sulfuros, mercaptanos, entre otros, que se

eliminan por oxidación, seguida de un proceso de absorción en agua. Este procedimiento se utiliza por ejemplo, en la eliminación del NO_x en las fábricas de adobo de alimentos o la desodorización de los gases efluentes de mataderos industriales. El peróxido de hidrógeno puede usarse como fuente de oxígeno para los lodos en los tratamientos biológicos de aguas residuales, y para la prevención de la desnitrificación en los digestores. Recientemente, se viene empleando en la bio-remediación de suelos contaminados. Para ello, en el suelo se inyectan microorganismos, nutrientes y peróxido de hidrógeno el cual actúa como fuente de oxígeno.

El peróxido de hidrógeno tiene muchas aplicaciones en la industria química. Se emplea en la fabricación de muchos compuestos químicos orgánicos e inorgánicos, bien directamente o después de transformarse en ácido peroxocarbónico. La hidrazina, el cianógeno, cloruro de cianógeno, ácido yódico, sulfato férrico de alta pureza, perboratos y percarbonatos se preparan a partir del peróxido de hidrógeno. Las aplicaciones más frecuentes del peróxido de hidrógeno en síntesis orgánica incluyen oxidaciones [9-26], epoxidaciones [27-29], reacciones de oxohalogenación (retardantes de llama) [30], y también la fabricación de iniciadores de reacción de polimerización (peróxido de bencilo, peróxido de laurilo) [31].

El peróxido de hidrógeno se utiliza también en minería y en el procesamiento de metales [32]. Las aplicaciones típicas en este campo incluyen la extracción y purificación del uranio, recubrimientos con oro, el pulido de metales (grabado, tratamiento del acero inoxidable y acabado de metales no-ferrosos), y la extracción y separación de cromo, cobre, cobalto, wolframio, molibdeno y otros metales. El peróxido de hidrógeno de elevada pureza se utiliza en la industria electrónica para la

limpieza de láminas semiconductoras de germanio y silicio y en el grabado de circuitos impresos. Para varias aplicaciones de la industria electrónica y de semiconductores, se utiliza el peróxido de hidrógeno de elevada pureza, disoluciones con niveles de concentración total de impurezas catiónicas de < 10 partes por billón (ppb), < 1 ppb, < 0,1 ppb, y < 0,01 ppb.

La producción mundial anual de peróxido de hidrógeno es de aproximadamente 2,2 millones de toneladas métricas [6]. La mayor aplicación del peróxido de hidrógeno se encuentra en los procesos de blanqueo, tal como ilustra un 50 % de la industria papelera y un 10 % de la industria textil. De cualquier forma, su uso depende de la región del mercado estudiada. Las dos áreas de mayor demanda en Europa son en la síntesis química, principalmente como detergentes (43%), y en el blanqueo de papel (41%) (Figura 3). En EEUU la situación es diferente, debido a que la demanda de peróxido de hidrógeno, está dominada por el blanqueo de la pasta de papel, cerca del 59% del total, mientras que las síntesis orgánica e inorgánica sólo representan el 13% y los grabados electrónicos el 5%. Se espera que en el futuro la demanda mundial de peróxido de hidrógeno siga creciendo, en especial en la industria del blanqueo de pasta de papel. Además, se va a producir un salto cualitativo en la producción de peróxido de hidrógeno por la puesta en marcha, a nivel comercial, de un proceso integrado HPPO (peróxido de hidrógeno-óxido de propileno), el cual consiste en la producción de peróxido de hidrógeno y su uso en la epoxidación de propileno. Esto supondrá un enorme incremento en la proporción de peróxido de hidrógeno utilizado en síntesis química. El consorcio de empresas Solvay-BASF-Dow Chemical ha anunciado la apertura de una planta de HPPO, que se espera esté operativa en 2008, con una capacidad de producción de 200.000 toneladas métricas anuales [33].

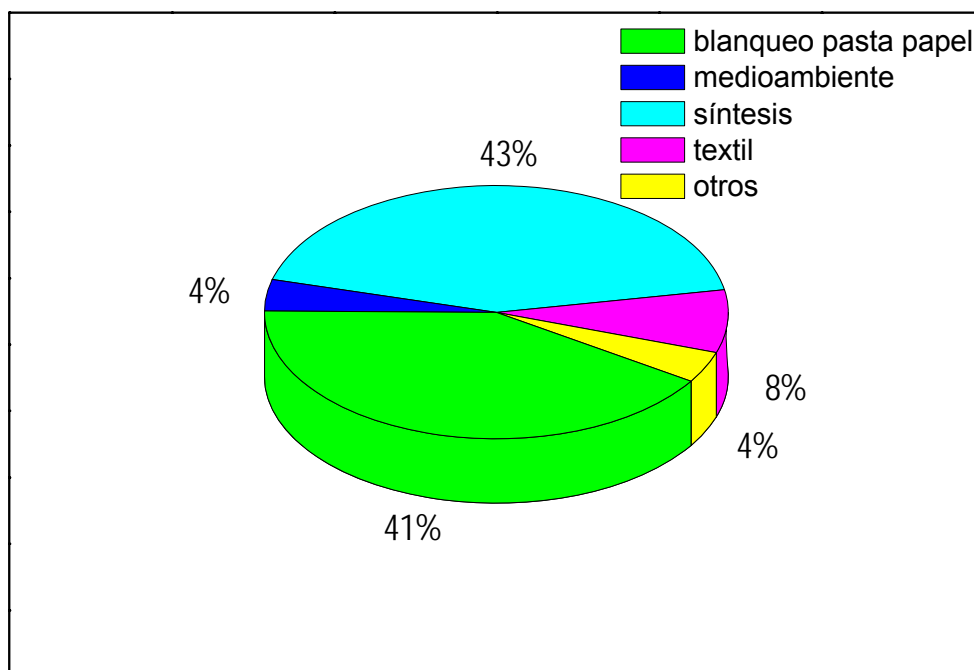


Figura 3 Distribución del consumo del peróxido de hidrogeno en Europa

3 Proceso de Producción a Escala industrial

3.1 Autoxidación de Antraquinona

El primer proceso comercial de autoxidación de antraquinona (1 tonelada métrica de H_2O_2 al día) fue introducido por IG Farbenindustrie en Alemania en la década de 1940. Actualmente, la mayor parte del peróxido de hidrógeno se produce mediante el proceso de la antraquinona. Todas las plantas que se han construido recientemente están basadas en este mismo proceso y han mantenido básicamente el concepto original, si bien han ido incorporando importantes mejoras en cada uno

de los cuatro pasos que incluye el proceso global: (i), hidrogenación; (ii), oxidación; (iii), extracción del peróxido de hidrógeno; y (iv), tratamiento de la disolución de trabajo. Un diagrama de flujo simplificado de los diferentes pasos de este proceso se resume en la Figura 4. Las reacciones más relevantes que están involucradas en este proceso, conocido como proceso Riedl-Pfleiderer [34], se muestran en el Esquema 1. La 2-alquilantraquinona (AQ), normalmente la 2-etilantraquinona presente, en un determinado disolvente o mezclas de disolventes, denominada disolución de trabajo, se hidrogena catalíticamente al correspondiente antraquinol o hidroantraquinona (AHQ) (Esquema 1; Eq 1). Sin embargo, puede aparecer la reacción secundaria de hidrogenación del anillo aromático dando lugar a la formación de 5,6,7,8-tetrahidroantraquinona (Esquema 1; Eq 2). La disolución que contiene AHQ se lleva desde la hidrogenación catalítica a la etapa de oxidación con aire para obtener de nuevo la antraquinona original (Esquema 1; Eq 3 y 4), produciendo simultáneamente cantidades equimoleculares de peróxido de hidrógeno [1, 2]. El peróxido de hidrógeno se separa de la disolución de trabajo, que es orgánica, con agua en una columna de extracción en contracorriente, dando lugar a una disolución de H_2O_2 . Posteriormente, el H_2O_2 se somete a un proceso de destilación para eliminar las posibles impurezas generadas en el proceso de producción y llegar a una concentración hasta 70%. La mezcla disolvente/antraquinona se recicla y se incorpora de nuevo al proceso. Las reacciones (1)-(4) del Esquema 1 representan de forma simplificada todas las reacciones que participan en el proceso global. En este proceso se pueden dar una serie de reacciones secundarias, con el consiguiente consumo neto de antraquinona.

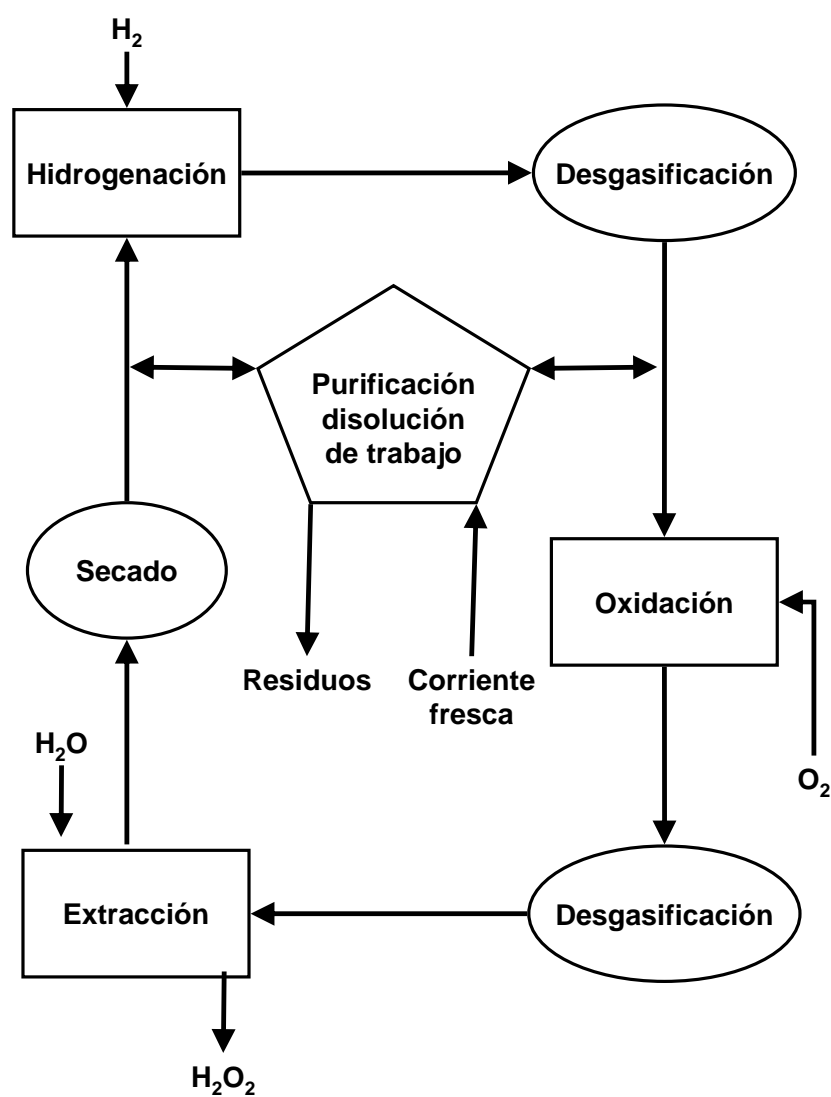
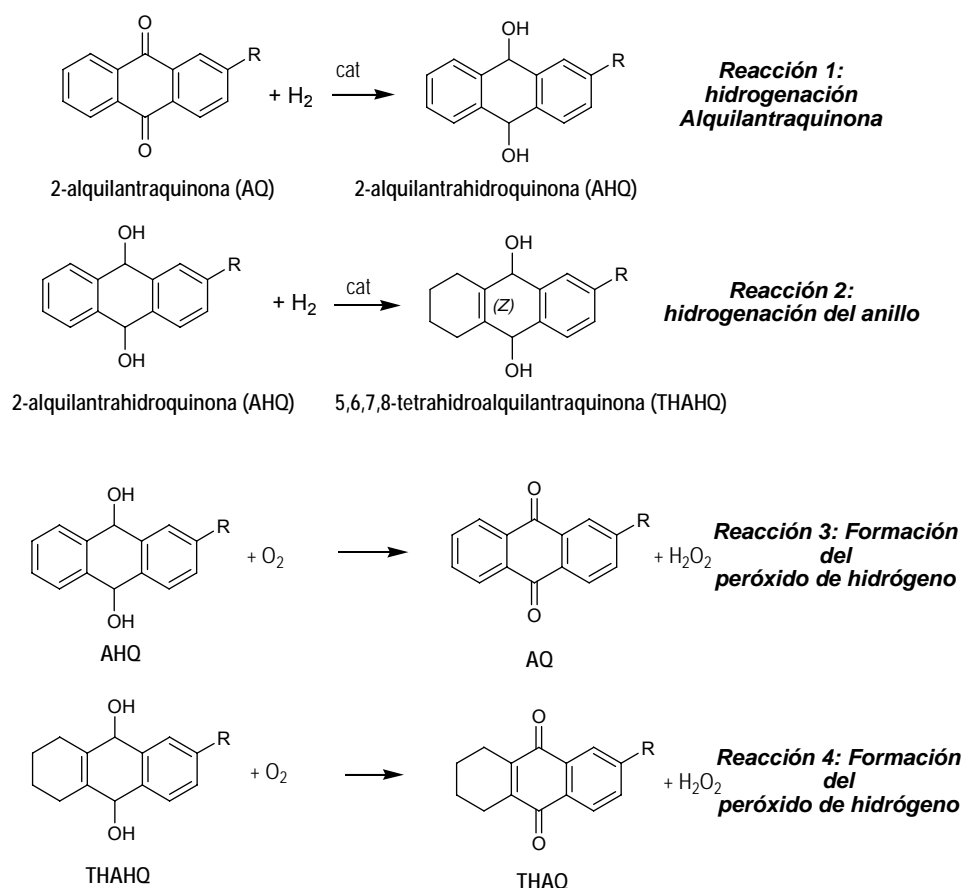


Figura 4 Esquema de las etapas implicadas en el proceso de obtención de peróxido de hidrógeno mediante el proceso de la hidroantraquinona



Esquema 1 Reacciones principales del proceso de Autoxidación de la Hidroantraquinona

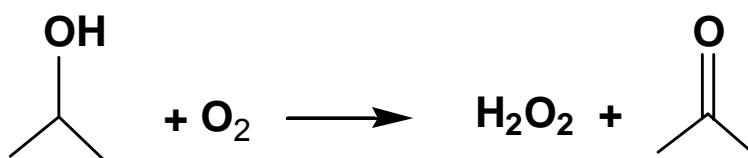
La ventaja que ofrece el proceso es la elevada selectividad a peróxido de hidrógeno que se obtiene por paso. Sin embargo, la mayor desventaja no sólo proviene de las posibles reacciones secundarias, que requieren una regeneración de la disolución y la hidrogenación catalítica, sino que, además, se tienen que

incorporar una serie de etapas de separación para eliminar impurezas de la solución de peróxido de hidrógeno.

3.2 Oxidación de Alcoholes secundarios

3.2.1 2-Propanol

Otra de las alternativas para la producción de peróxido de hidrógeno es la oxidación parcial de alcoholes primarios y secundarios, los cuales producen aldehído o cetona como subproducto [35, 36]. Este proceso en fase líquida se basa en la autooxidación del 2-propanol (Esquema 2). En este proceso, utilizado por la Shell Chemical desde 1957 hasta 1980, la mezcla azeotrópica de 2-propanol y de agua, que contiene el peróxido de hidrógeno, se oxida con una corriente de oxígeno diluido (80-90 % O₂) a temperatura moderada (90-140 °C) bajo presión (10-20 bar). Para intentar reducir la formación de ácido acético y otros subproductos, la conversión por paso del isopropanol se mantiene por debajo del 15%, y la reacción de oxidación se conduce en sucesivos pasos, disminuyendo la temperatura en cada uno de ellos. Para evitar la descomposición del peróxido de hidrógeno formado, el reactor de acero se debe recubrir con una capa de esmalte o bien pasivarlo.



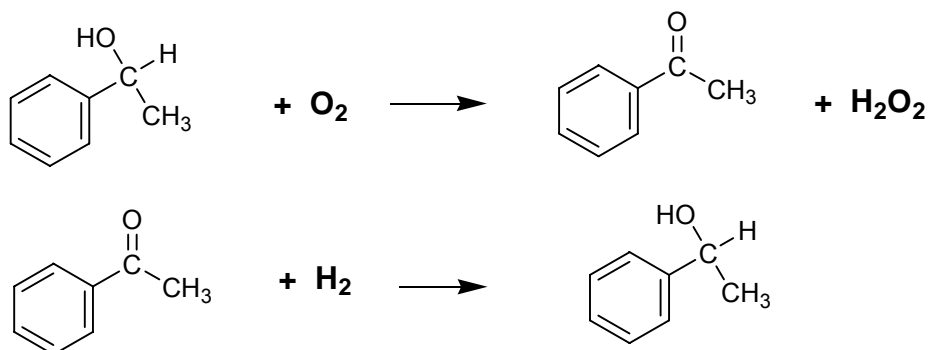
Esquema 2 Reacción de Oxidación de alcoholes secundarios

La mezcla resultante de la reacción, que consiste en 2-propanol (que no haya reaccionado), acetona y peróxido de hidrógeno pasará a un proceso de separación

por evaporación. El agua y los compuestos orgánicos se destilan a continuación para recuperar la acetona y el 2-propanol. El peróxido de hidrógeno que se va concentrando en la base del evaporador, se diluye con agua para mantenerlo en una concentración inferior al 50% y posteriormente se purifica en una columna de extracción líquido que opera en contracorriente. La calidad del peróxido de hidrógeno obtenido por oxidación del alcohol es menor que la correspondiente al peróxido de hidrógeno que proviene del proceso de la AQ, debido a la solubilidad del alcohol en la fase que contiene el peróxido, lo cual hace complicado la obtención de peróxido de hidrógeno de alta pureza.

3.2.2 Alcohol Metilbencílico

Lyondell Chemical (antes Arco Chemical) y Repsol Química, desarrollaron, en paralelo, un proceso para la obtención de peróxido de hidrógeno basado en la oxidación del alcohol metilbencílico (MBA; Esquema 3). El interés de estas empresas radica en que el MBA es un subproducto del proceso de óxido propileno/estireno del cual son propietarias.



Esquema 3 Síntesis de peróxido de hidrógeno vía oxidación de MBA

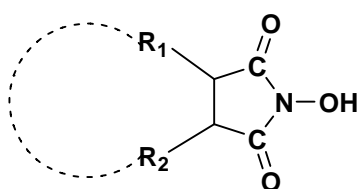
La oxidación del MBA en fase líquida se lleva a cabo normalmente en ausencia de catalizador a temperaturas entre 120 y 180 °C y presión entre 3 y 10 bar [37]. La patente correspondiente indica que se alcanza conversión de 32% y selectividad hacia peróxido de hidrógeno de 97%. El contenido de peróxido de hidrógeno en fase líquida es de 7,5%, que es mucho más elevado que el obtenido en el proceso convencional de antroquinona. La corriente de peróxido de hidrógeno líquido se lleva a las unidades de extracción y destilación, y así se consigue la concentración deseada. Los fondos de la destilación, que contienen MBA no reaccionado y acetofenona se hidrogenan para reciclar el alcohol metilbencílico.

Aún considerando que en el proceso original la oxidación del alcohol metilbencílico para dar peróxido de hidrógeno y acetofenona [37] es no catalítica, también puede llevarse a cabo en presencia de un catalizador. En esta opción se han empleado diversos complejos de níquel (II) β -dicetona como catalizadores homogéneos ya que estos catalizadores no catalizan la descomposición del peróxido de hidrógeno [38]. Como regla general, la adición de níquel incrementa la conversión de alcohol, pero la concentración de peróxido de hidrógeno obtenido depende de la naturaleza del ligando empleado. Las β -dicetonas cíclicas tales como la 2-acetilciclopentanona y la 2-acetilciclohexanona, incrementan la concentración y la selectividad hacia peróxido de hidrógeno, pero los complejos de níquel con co-ligandos básicos inhiben la reacción de oxidación.

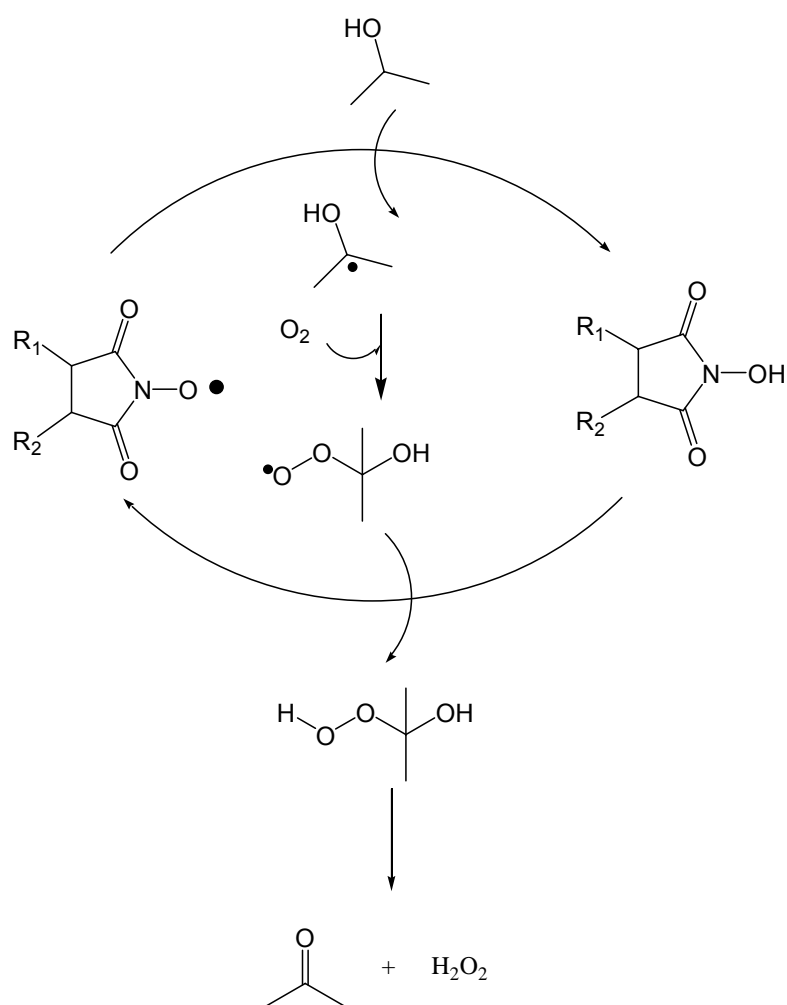
En una patente reciente [39] se indica que la oxidación de alcoholes primarios y secundarios con oxígeno molecular puede producir peróxido de hidrógeno en presencia de una N-hidroximida (Esquema 4). La N-hidroximida, favorece, en este proceso, la formación de radicales que proceden del alcohol secundario [40]. En

combinación con la imida, se puede utilizar un promotor para aumentar el grado de reacción y la selectividad (Esquema 5).

Se han encontrado muchos compuestos que promueven la reacción de oxidación a peróxido de hidrógeno, incluyendo compuestos orgánicos que contienen carbonilos, sales de metales de transición y sales orgánicas de elementos del grupo 15 y 16. Sin embargo, una de las mejoras más significativa para este proceso es la adición de un disolvente que se cooxida con el MBA [38, 41, 42]. La cooxidación de hidrocarburos se conoce desde hace tiempo [43-46] pero esta metodología no se ha aplicado a la oxidación de alcoholes secundarios. En este proceso se alcanzan concentraciones y selectividades elevadas (superiores a 99%) de peróxido de hidrógeno, con respecto al consumo de MBA [41, 42].



Esquema 4 Esquema molecular de una N-hidroximida

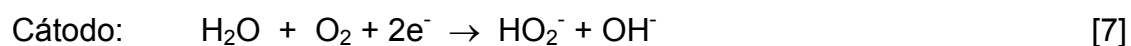
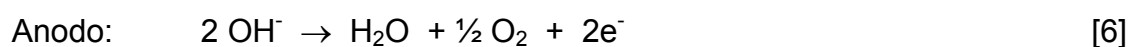


Esquema 5 Esquema molecular de una N-Hidroximida, y ciclo catalítico propuesto para este tipo de compuestos en la oxidación de alcoholes secundarios

3.3 Síntesis electroquímica

El peróxido de hidrógeno se puede sintetizar igualmente mediante electrólisis de una disolución de NaOH en una celda electroquímica (Proceso Dow) en el que se

produce una disolución de peróxido de hidrógeno sódico. Las reacciones anódicas y catódicas se representan en las ecuaciones 6-8.



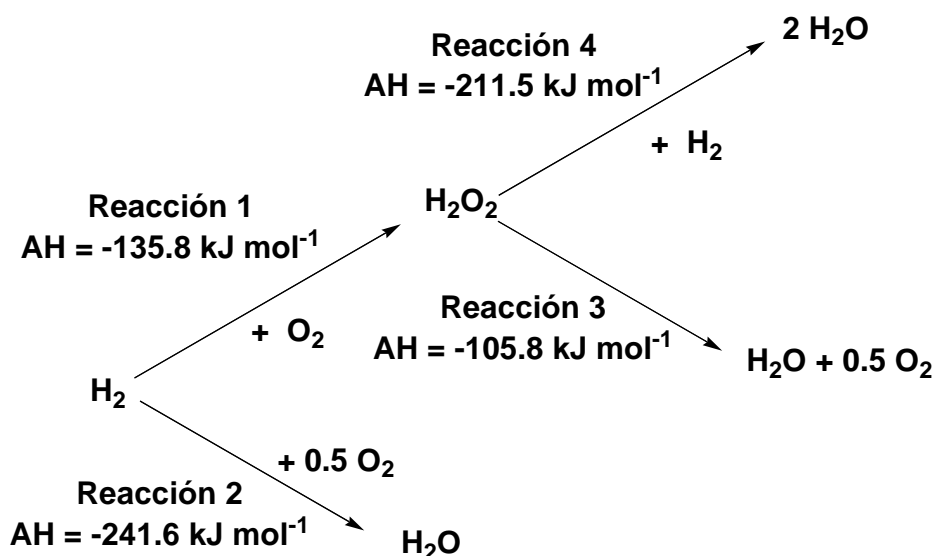
Conforme a estas reacciones se obtiene el peróxido alcalino en una proporción en peso $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$ (1:1,7) por reducción catódica del oxígeno que se realiza en el cátodo en condiciones de operación de tres fases (sólido-líquido-gas). Este cátodo consiste en virutas de grafito revestidas de negro de humo y un compuesto fluorocarbonado que actúa como agente aglomerante para facilitar la transferencia de oxígeno a presión atmosférica [47,48]. Los mejores resultados se han obtenido con una celda electroquímica que opera a 2,3 V y 62 mA cm^{-2} . En estas condiciones se alcanza una eficiencia del 90%, con una relación en peso $\text{NaOH}/\text{HO}_2^-$ de 1,6–1,8:1. Si se combina el cátodo de tres fases con una membrana de intercambio iónico se obtiene una disolución de 2,1% en peso de HO_2^- en una disolución de 5,0 % en peso de NaOH, y una eficiencia de la corriente aplicada de 95 % [49]. El anolito, que consiste en una solución de NaOH en agua destilada se alimenta al compartimento anódico de la celda. Se añade, además, una disolución de Na_4EDTA (EDTA=etilendiamina-N, N, N', N'-tetraacetato), cuya función es ejercer de sistema quelante de los metales en disolución y mantener la concentración de metales libres en disolución a nivel de trazas. En general, se añade una cantidad de Na_4EDTA suficiente para mantener la concentración alrededor de 0.002% en el electrolito. Esta

tecnología para la obtención de disoluciones básicas de peróxido está dirigida a aquellas aplicaciones en las cuales no es necesario separar el peróxido de la sosa cáustica, tal como se aplica en el blanqueo de la pasta de papel. Se ha patentado un proceso integrado de síntesis electroquímica de peróxido sódico para el blanqueo de la pasta de papel [50]. También se ha publicado el desarrollo de una nueva membrana para una celda electroquímica que utiliza una disolución de ácido sulfúrico [51]. La adición de poli(4-vinilpiridinil-p-toluensulfonato) (PVPPTS) aumenta el rendimiento de la celda, aumenta la densidad de corriente, disminuye el voltaje de la celda y permite alcanzar concentraciones de peróxido más altas.

4 Síntesis directa

Una ruta alternativa a la tecnología convencional de producción de H_2O_2 , que evita el uso de la antraquinona, es la reacción directa entre el hidrógeno y el oxígeno en presencia de un catalizador, o bien, la producción del peróxido de hidrógeno y su aplicación directa en una reacción de oxidación en un solo paso [28, 52, 53]. La reacción directa de $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ es el método más sencillo de producción de peróxido de hidrógeno, lo que implica una reducción en el coste de capital de planta. Aunque a primera vista parece un procedimiento sencillo, se tiene que tener en cuenta que el esquema de reacción es más complejo. Ello se debe a que pueden ocurrir reacciones altamente exotérmicas, simultáneas o consecutivas, todas ellas favorecidas desde el punto de vista termodinámico (Esquema 6). En este esquema se describe, además de la reacción principal, una serie de reacciones secundarias no deseadas como: (i), formación de agua (reacción 2); (ii), descomposición de peróxido de hidrógeno (reacción 3); y (iii), reducción de H_2O_2 (reacción 4). Cada una de las reacciones del esquema puede verse favorecida dependiendo del catalizador empleado, los promotores y/o los aditivos incorporados al medio de reacción o

incluso de las condiciones de reacción. La oxidación catalítica del hidrógeno en fase líquida, para producir peróxido de hidrógeno, se conoce desde 1914 [54], y a pesar de la gran cantidad de patentes que han ido apareciendo [55-89], este proceso todavía no ha alcanzado desarrollo comercial.



Esquema 6 Reacciones que participan en la síntesis directa de H_2O_2

La síntesis directa de peróxido de hidrógeno presenta dos desventajas. En primer lugar, las mezclas hidrógeno/oxígeno son explosivas en un amplio rango de concentraciones [59], por lo tanto se tiene que controlar las proporciones de hidrógeno y oxígeno utilizadas o bien adicionar un gas inerte tal como nitrógeno, dióxido de carbono o argón. Como el régimen de explosividad para $\text{O}_2\text{--H}_2$ coincide con la estequiometría que proporciona la mejor selectividad a H_2O_2 (5:1 a 20:1), se adiciona una gran cantidad de nitrógeno por seguridad, con la consiguiente

disminución de la productividad [55]. Una alternativa para impedir el contacto directo entre el oxígeno y el hidrógeno es el empleo de reactores de membrana catalítica, en los que se pueden utilizar gases puros. Otra barrera no menos importante es la obtención de selectividad elevada a peróxido de hidrógeno. Ello se debe a que el catalizador que se utiliza para la producción de peróxido de hidrógeno, es también activo para la oxidación del hidrógeno a agua y para la descomposición del peróxido de hidrógeno [90-93]. El peróxido de hidrógeno puro es muy reactivo y se descompone en agua y oxígeno, por lo que, la reacción entre H_2 y O_2 para dar peróxido de hidrógeno se debe llevar a cabo en presencia de un disolvente apropiado. Esta peculiaridad hace que el proceso sea complicado debido a la existencia de tres fases; fase gaseosa (H_2 y O_2), fase líquida (disolvente) y fase sólida (catalizador). Debido a esta complejidad muchos trabajos se han centrado en intentar minimizar la barrera del transporte de masa entre la fase gas y el disolvente. Una idea innovadora, que viene a minimizar las limitaciones de transporte del proceso es el empleo de microburbujas de H_2 y O_2 [80].

Estas desventajas parecen haberse solventado ya que Degussa-Headwaters [94] ha anunciado la construcción de una planta nueva en 2008 para la síntesis directa de peróxido de hidrógeno, para la producción de óxido de propileno por epoxidación de propileno. Las patentes de estas compañías revelan que este método industrial es posible si se lleva a cabo con un catalizador basado en nanopartículas de paladio depositadas sobre carbón, un disolvente adecuado (en general, un alcohol) y el empleo de unas concentraciones de hidrógeno fuera de los límites de inflamabilidad.

4.1 Catalizadores

Los catalizadores que se describen en la bibliografía están basados en metales nobles o combinaciones de ellos, soportados sobre una gran variedad de sustratos como alúmina, sílice y carbón [67, 90-94]. El paladio es el metal que más se utiliza para la preparación de estos catalizadores. Además del catalizador heterogéneo, se adicionan ácidos al medio de reacción para evitar o prevenir la descomposición del peróxido de hidrógeno, que se ve favorecida por la presencia de bases [90]. También, se adicionan compuestos que actúan como venenos del centro activo del catalizador, tales como haluros, para evitar la producción de agua e incrementar la selectividad hacia peróxido de hidrógeno [95]. Estos compuestos se pueden definir como promotores porque dan lugar a un aumento de la selectividad hacia peróxido de hidrógeno, pero también como venenos porque disminuye la velocidad de reacción que viene reflejada en un menor consumo de hidrógeno [90, 92]. Este hecho sugiere que los iones haluro se absorben sobre el centro metálico que participa en la reacción entre el hidrógeno y el oxígeno [95]. Los cloruros [72] y los bromuros [82] son los haluros que más se emplean [95]. Una buena opción es el uso de haluros de hidrógeno como promotores ya que incorporan la función ácida del protón y el efecto del anión sobre los centros catalíticos [61, 62, 95]. Otra posibilidad es el empleo del ácido fosfórico que es un agente estabilizante del peróxido de hidrógeno y que no solo aporta un efecto estabilizador, sino que además tiene función ácida [85]. La operación con soluciones ácidas altamente concentradas requiere el uso de equipos especiales para evitar la corrosión. Además, la presencia de soluciones ácidas e iones halogenados favorece la disolución del metal cuya principal consecuencia es la desactivación del catalizador en un proceso en continuo [97, 98]. Se ha detectado la presencia de paladio coloidal en las disoluciones ácidas con haluros, y se ha considerado que participa en el ciclo catalítico de formación del

peróxido de hidrógeno. Sin embargo, este sistema puede ser interesante para su estudio a nivel básico, pero se debe considerar que el manejo de un coloide es complicado en un proceso industrial, porque la recuperación del metal no es viable debido a que la concentración de metal en la disolución es muy baja.

Por estas razones, se han empleado soportes ácidos como alternativa para reducir la concentración de ácido inorgánico y minimizar los problemas de corrosión derivados del uso del mismo. Entre los soportes ácidos empleados se pueden citar superácidos de óxido de wolframio sobre zirconia [70], óxido de molibdeno sobre zirconia, óxido de vanadio sobre zirconia, ácido sulfúrico soportado [68, 89, 99] y alúmina fluorada [90]. En estos sistemas, se alcanza un rendimiento a peróxido de hidrógeno muy bajo. No obstante, se han obtenido recientemente excelentes rendimientos a peróxido de hidrógeno utilizando soluciones neutras y un catalizador heterogéneo que consiste en carbones funcionalizados con grupos sulfónicos [100], o resinas de poliestireno funcionalizadas con ácido sulfónico (PS-SO₃H) [100-104]. Estas resinas PS-SO₃H presentan una superficie específica moderada, próxima a 40 m² g⁻¹ y alto grado de entrecruzamiento. Estas propiedades texturales parecen adecuadas para la reacción en fase líquida debido a que las resinas se hinchan en presencia del disolvente lo que facilitaría el acceso de los reactivos (H₂ y O₂) a los centros activos [105].

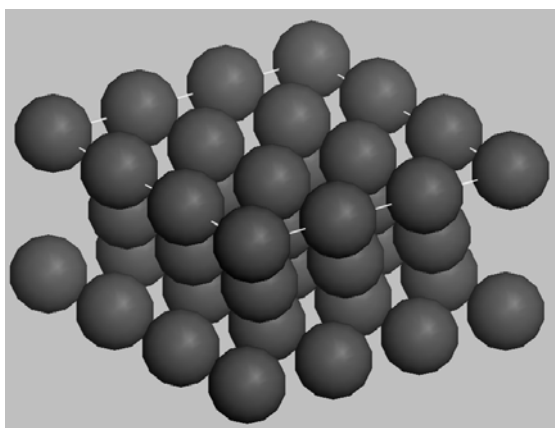
La modificación del soporte puede ser de utilidad para optimizar el comportamiento del catalizador. Una buena idea es utilizar soportes hidrófobos, ya que una vez formado el peróxido de hidrógeno se repele y lo aleja de la superficie del catalizador dificultando sucesivas reacciones (reacciones secundarias) como hidrogenación o descomposición del peróxido de hidrógeno formado. Con este objetivo se han tratado carbones con fluor [72]. Se ha depositado una fina capa de

polímero hidrofóbico sobre soportes inorgánicos como alúmina, sílice/alúmina, zeolitas [106], o incluso sobre carbones funcionalizados con grupos sulfónicos [107].

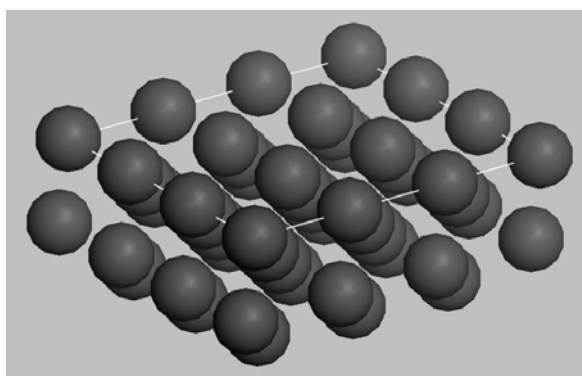
La mayor parte de los catalizadores que se emplean para la síntesis directa de peróxido de hidrógeno están preparados con paladio. El protocolo de activación de estos catalizadores de paladio, consiste en una reducción cuidadosa y controlada del catalizador, para garantizar la formación de pequeños agregados de paladio metálico sobre la superficie del soporte. Conforme a estudios recientes, se considera que los catalizadores activos y selectivos para producción de peróxido de hidrógeno son aquellos en los que las nanopartículas de paladio tienen un elevado número de átomos de paladio con baja coordinación (Figura 5) [89, 108]. Debido a su electrodeficiencia, resultan buenos candidatos para interaccionar con los promotores presentes en el medio de reacción. Este mismo efecto puede estar relacionado con el efecto promotor que se observa cuando se añade pequeñas cantidades de un segundo metal al paladio [62, 89, 109]. Se puede deducir que esta mejora en el rendimiento no se puede asociar con la aleación formada entre Pd y el segundo metal porque la cantidad de este segundo metal es muy baja.

Recientemente se ha demostrado que se puede alcanzar una alta selectividad hacia H_2O_2 en presencia de paladio oxidado. No es necesario una reducción previa del catalizador [94-103], y la selectividad hacia H_2O_2 se mejora con la oxidación del catalizador con oxígeno [110] o tratamiento ácido después de impregnación [88, 111]. Este efecto se puede explicar teniendo en cuenta que las especies reducidas de paladio forman H_2O_2 rápidamente pero a la vez son capaces de transformar el H_2O_2 formado en H_2O , mientras que la oxidación suave del catalizador, en cierta medida, inhibe el carácter metálico de las partículas de paladio lo cual se traduce en un aumento en la producción de H_2O_2 [112].

Coordinación de los átomos superficiales no deseada

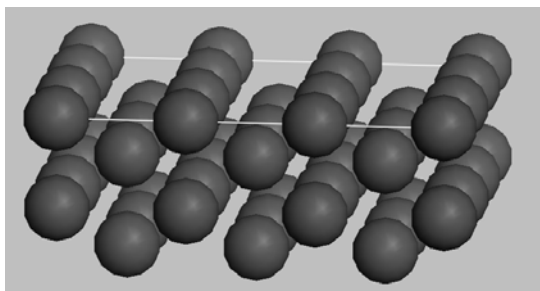


fcc (100)

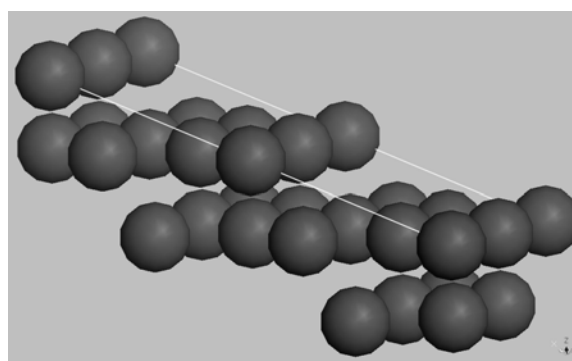


fcc (111)

Coordinación de los átomos superficiales deseada



fcc (110)



fcc (121)

Figura 5 Esquema de la superficie de las partículas de metal bajo una coordinación deseada y no deseada

La producción de H_2O_2 *in-situ* a partir de mezclas O_2/H_2 con catalizadores de Au soportado se ha estudiado con el objetivo de aplicarla en un proceso combinado de oxidación de propeno a óxido de propeno [113, 114]. Puesto que en esta reacción se considera que el agente oxidante es una especie hidroperoxilo que se forma sobre la superficie del metal, la idea apoya el concepto de que el oro es el metal activo para la síntesis directa de peróxido de hidrógeno. Las energías de las reacciones elementales que participan en la síntesis del peróxido de hidrógeno sobre catalizadores de metales nobles (Pd, Pt, Ag y Au) empleando el potencial de conservación de orden de Morse (BOC-MP), indican que el peróxido de hidrógeno se forma de manera más selectiva con catalizadores de oro [115]. Esta predicción se confirmó usando alúmina [116], sílice [117], titania [118], y óxido de hierro [119] como sustratos para las partículas de oro. Este comportamiento catalítico se estudió desde un punto de vista teórico y los resultados indicaron que pequeños clusters de oro actúan como centro activo para la síntesis directa de peróxido de hidrógeno [119-124]. El porcentaje de H_2O_2 formado disminuye con el incremento del diámetro medio de las nanopartículas de Au [117]. Todo esto se corroboró preparando un catalizador de Au/SiO_2 mediante impregnación, con el que se generan partículas de Au con un diámetro medio de 30 nm. Este catalizador dió lugar únicamente a la formación de H_2O y en ningún caso peróxido de hidrógeno [117].

Cuando se incorpora un segundo metal en el catalizador de Au, se obtienen mejoras notables en el porcentaje de H_2O_2 . Sin lugar a duda la mejor combinación es oro y paladio [116, 118, 119, 125, 126], ya que la producción de H_2O_2 que se obtiene es sustancialmente más elevada que la resultante de la suma de los sistemas monometálicos por separado [104, 116, 118, 119, 125, 126]. La relación atómica 1:1 entre los dos metales es la que proporciona los mejores resultados [116, 125]. Este efecto promotor observado en las aleaciones Pd:Au se explicó

recientemente indicando que se debe al aislamiento de átomos de paladio dentro de la matriz del oro, por lo que estos átomos aislados serán los centros catalíticos más activos [127]. De cualquier forma, hay que señalar el hecho de que tanto los valores de selectividad como los de producción de peróxido de hidrógeno, están lejos de los requeridos para una posible aplicación industrial.

4.2 Disolventes

El disolvente más apropiado es el agua debido a que no es tóxica, ni inflamable, y es miscible con el peróxido de hidrógeno. La mayor desventaja que presenta el agua es que los reactivos gaseosos (H_2 y O_2) son muy poco solubles en ella lo cual limita mucho la producción de peróxido de hidrógeno. Para solventar estas limitaciones se han empleado otros disolventes. El oxígeno y el hidrógeno son muy solubles en disolventes fluorados [128]. Por ello se han empleado mezclas de agua y disolventes fluorados para producir H_2O_2 [129]. Mitsubishi ha divulgado un proceso para la producción de H_2O_2 en el que se emplea un disolvente orgánico [130], pero la contaminación de la fase acuosa por el disolvente orgánico es un problema que no se ha resuelto.

Un disolvente alternativo puede ser el CO_2 para operar tanto en condiciones líquidas como supercríticas. El H_2 y el O_2 son miscibles en CO_2 en todas las proporciones e incluso bajo condiciones supercríticas la solubilidad del H_2 y el O_2 en CO_2 es mucho más alta que en disolventes orgánicos o agua. Las condiciones supercríticas evitan limitaciones en el transporte de masa entre el gas y la fase líquida [131]. Por otra parte, la mezcla CO_2-H_2 no reacciona entre si para formar CO sobre el catalizador de Pd a temperaturas por debajo de $100\text{ }^{\circ}C$ [132-133]. La solubilidad del peróxido del hidrógeno en CO_2 es baja lo cual significa que el H_2O_2 es expulsado del disolvente una vez formado, dando lugar a un sistema bifásico.

Siguiendo estos principios, la síntesis directa de H_2O_2 en CO_2 se obtiene utilizando catalizadores homogéneos de paladio (Pd^{II} o Pd^0) solubles en CO_2 [134-136].

Las mezclas de peróxido de hidrógeno y disolventes orgánicos tienen gran importancia práctica, porque pueden utilizarse en reacciones de oxidación en las cuales el H_2O_2 es una fuente de oxígeno [9-32]. Los disolventes orgánicos y en especial los alcoholes, son el medio más adecuado para llevar a cabo la reacción de síntesis, ya que el H_2 y el O_2 son más solubles en alcoholes que en agua [137-139]. Se estudió el comportamiento de un catalizador de paladio soportado sobre un material de fosfato de hafnio y fosfonato de viologeno, en fase líquida empleando diferentes disolventes orgánicos (metanol, etanol, 2-propanol, dioxano y acetona) y también en agua [140]. A pesar de las posibles limitaciones de transferencia de masa líquido-gas, que pueden ocurrir, se aprecian diferencias en la concentración de H_2O_2 formado entre los diferentes disolventes orgánicos. Operando con metanol se consigue la concentración más elevada de H_2O_2 . Los resultados que se obtienen utilizando agua como disolvente, dependen, en gran medida, del ácido que se añada al medio de reacción (es necesario un ácido para la formación directa del H_2O_2). El porcentaje de H_2O_2 que se obtiene con agua y HCl , al menos inicialmente, es comparable con el obtenido usando disolventes orgánicos. Sin embargo, los disolventes como metanol [141], acetona [85] o acetonitrilo [142] aumentan tanto la conversión de H_2 como la selectividad hacia H_2O_2 . Los disolventes como tolueno o hexano aumentan la solubilidad del hidrógeno y el oxígeno en fase líquida [90] y, por lo tanto, aumentan el grado de reacción pero se produce una disminución en la selectividad hacia H_2O_2 . Estos resultados indican que la solubilidad de los gases reactivos (O_2 e H_2) en el disolvente empleado es un factor muy importante para la producción de peróxido de hidrógeno [143], pero es la fase catalíticamente activa la que juega el papel decisivo. Si la concentración de H_2 gas en la fase líquida es

elevada, puede dar lugar a una reducción del paladio oxidado a Pd^0 , y las partículas de paladio metálico catalizan las reacciones de descomposición/hidrogenación del peróxido de hidrógeno [112], y si el hidrógeno se disuelve muy poco en el medio de reacción disminuye la velocidad de reacción.

El papel fundamental que juega el disolvente, es aumentar la solubilidad del hidrógeno en la fase líquida, aunque puede actuar de diversas formas. Los disolventes como etanol (o sus especies oxidadas derivadas) y acetonitrilo son propensos a coordinarse con el paladio y, por lo tanto, pueden actuar inhibiendo la reacción de formación de agua [144, 145]. Otro efecto interesante que se observa cuando se emplean disolventes orgánicos es que se elimina la formación de coloides de Pd en el seno del líquido que se observa cuando se opera con disoluciones acuosas ácidas [144, 145]. Este hecho confirma que el paladio soportado es la fase activa del catalizador y explica porque los catalizadores se vuelven más estables en un reactor industrial cuando se utilizan disolventes orgánicos.

4.3 Membranas

Recientemente, se ha propuesto la utilización de catalizadores de membrana para la síntesis directa de peróxido de hidrógeno. Este concepto supone una gran ventaja desde el punto de vista de la seguridad ya que mantendría a los dos reactivos separados (H_2/O_2) [110, 106, 146-150]. En concreto, las membranas de paladio densas dan lugar a un buen rendimiento en la reacción de síntesis de peróxido de hidrógeno en fase líquida, por reacción entre el H_2 y el O_2 [110]. Otro papel importante que tendrían estas membranas es la de suministrar hidrógeno atómico al catalizador que se depositaría sobre los poros de la superficie en contacto con el oxígeno que contiene la fase líquida.

Se ha observado un incremento bastante significativo en la selectividad hacia H_2O_2 cuando se emplean membranas de Pd que consisten en una delgada lámina de Pd metal depositado sobre una superficie estable de aleación Pd-Ag / α - o γ - Al_2O_3 [110]. Ese aumento en la selectividad hacia H_2O_2 observado se debe a la oxidación de la capa de Pd. La selectividad hacia H_2O_2 puede verse incrementada recubriendo la lamina de Pd oxidado con una membrana polimérica hidrofóbica. Esta membrana sólo permite el paso de átomos de hidrógeno, pero inhibe el transporte de moléculas de H_2 al otro lado de la membrana, donde el O_2 gas se burbujea en la fase líquida (0.02 M H_2SO_4) [110]. Como los átomos de hidrógeno son más reactivos que el H_2 molecular, aquellos que traspasan la membrana reaccionan con el oxígeno molecular, para producir H_2O_2 en la superficie de la membrana catalítica la cual se mantiene en la fase acuosa. La naturaleza hidrofóbica de la capa polimérica previene un segundo contacto entre el H_2O_2 con la superficie del catalizador. Gracias a esta configuración el consumo de H_2 es total, lo cual indica que el transporte de hidrógeno a través de la membrana limita el grado de reacción. Esto ofrece la posibilidad de modular la productividad de H_2O_2 controlando, por ejemplo, la presión de H_2 . Aparte de la conversión y la selectividad, la concentración de H_2O_2 alcanzada en la fase líquida es esencial para estudiar una posible aplicación. A pesar que el uso de membranas evita la formación de mezclas explosivas, el porcentaje de H_2O_2 formado, controlado por el transporte de masa, es muy bajo como para una posible aplicación industrial.

5 Resumen

El peróxido de hidrógeno se considera como uno de los reactivos claves en la química verde debido a que sólo origina agua como subproducto en las reacciones

de oxidación. El proceso AO para producción de H_2O_2 es el utilizado comercialmente debido a que produce H_2O_2 de forma continua a temperatura moderada, al mismo tiempo que evita el contacto directo entre el O_2 y el H_2 . En comparación con sus competidores (oxidación de alcoholes primarios y secundarios y métodos electroquímicos), el método AO presenta muchas ventajas, pero también desventajas. Por ejemplo, los pasos de hidrogenación y oxidación están sujetos a limitaciones en el transporte de masa, el peróxido de hidrógeno obtenido en la extracción líquido-líquido esta contaminado por compuestos orgánicos, lo cual implica inversiones en equipos de purificación en la planta. Para evitar toda esta serie de desventajas se han estudiado nuevas rutas de producción de H_2O_2 .

Desde el punto de vista conceptual, la reacción directa de $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ es, claramente, el método mas interesante para formar peróxido de hidrógeno. Esto implica reducciones en los costes de operación respecto al proceso AO debido a que no es necesaria la extracción de H_2O_2 y se ven simplificados los pasos de purificación. Esta alternativa va a ser de gran relevancia en la industria química básica, como se puede apreciar en el proceso HPPO. La producción de peróxido de hidrógeno por síntesis directa minimiza los costes y la peligrosidad relacionados con su transporte y almacenamiento. Muchas compañías químicas han estado investigando esta ruta de síntesis directa durante los últimos 25 años con lo que se ha incrementado el número de patentes relacionadas con este tema. Sin embargo, ninguno de los procesos consigue solventar el binomio productividad-seguridad.

En la mayor parte de las formulaciones de los catalizadores se emplea paladio como metal activo. Junto al catalizador heterogéneo, se adicionan ácidos al medio de reacción para impedir o prevenir la descomposición del peróxido de hidrógeno. Bajo estas condiciones, el paladio se disuelve parcialmente y forma una suspensión coloidal, que desactiva el catalizador. Aunque el sistema es muy

interesante, el manejo de un coloide es difícil en un proceso comercial porque su recuperación no es viable a las bajas concentraciones de metal disuelto empleado. No obstante, se han publicado excelentes rendimientos a peróxido de hidrógeno, obtenidos empleando soluciones neutras y catalizadores heterogéneos que consisten en carbones funcionalizados con grupos sulfónicos [94], o resinas de poliestireno funcionalizadas con grupos sulfónicos [100-103]. Se ha demostrado que en el caso de las resinas la interacción ocurre entre las partículas de paladio y los grupos sulfónicos de la resina [103]. Debido a esta interacción las partículas de paladio adoptan una cierta carga positiva ($\text{Pd}^{\delta+}$) lo que redundará en un aumento de la selectividad hacia peróxido de hidrógeno.

6 Objetivos

La reacción de síntesis directa $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ es, claramente, el método más interesante para producir peróxido de hidrógeno desde el punto de vista económico. Esta vía resulta muy atractiva puesto que no se requiere la extracción de H_2O_2 de la disolución de trabajo como ocurre en el proceso AO (utilizado comercialmente) por lo que se simplifican los pasos de purificación. Esta estrategia permitiría la instalación de plantas industriales con una inversión moderada en procesos de gran relevancia en la industria química básica, como se puede apreciar en el proceso HPPO, debido a que se minimizan los costes y la peligrosidad relacionados con su transporte y almacenamiento.

La producción directa se ha estudiado por numerosas compañías químicas durante los últimos 25 años pero no alcanzó el desarrollo industrial debido a que, ninguno de los procesos consigue resolver el binomio productividad/seguridad. Por un lado, en la mayor parte de las patentes se emplean mezclas de hidrógeno y oxígeno que se encuentran por encima del límite de inflamabilidad (4 % H_2) e incluso explosividad (10 % H_2), y en prácticamente todos los casos se opera con una selectividad del hidrógeno a peróxido de hidrógeno muy baja para que resulte rentable a nivel industrial.

En general, se acepta en la bibliografía la necesidad de emplear un ácido fuerte en el medio de reacción. En la mayor parte de los trabajos se incorpora el ácido en el medio de reacción, utilizando bien ácido sulfúrico o bien fosfórico. El empleo de disoluciones ácidas presente un problema doble: por una parte, se necesitan equipos especiales para manejar disoluciones ácidas, lo que encarece notablemente la inversión y mantenimiento de una planta industrial, y por otra, se ha

puesto de relieve que el empleo de disoluciones ácidas produce la lixiviación de la fase metálica de los catalizadores.

Por estas razones, en el desarrollo del trabajo descrito en esta Memoria se emplearán concentraciones de peróxido de hidrógeno fuera del límite de inflamabilidad del hidrógeno (4 %), y con disoluciones que no sean ácidas.

Para poder trabajar con disoluciones neutras, la función ácida se incorporará al soporte del catalizador en forma de grupos sulfónicos y posteriormente se incorporará la función metálica (Pd). Este es el objetivo central de esta Tesis que consiste en el uso de catalizadores de paladio activos y selectivos en la síntesis de peróxido de hidrógeno por reacción directa entre H_2 y O_2 trabajando con disoluciones neutras.

En primer lugar, se utilizará un soporte comercial que posee grupos sulfónicos en la superficie, resinas de intercambio iónico, y se prepararán una serie de catalizadores de paladio. Se comprobará que estos sistemas son buenos catalizadores en la reacción directa entre H_2 y O_2 trabajando con disoluciones neutras. Una vez comprobada la hipótesis de partida que la función ácida del soporte permite operar con disoluciones no-ácidas, se optimizarán diferentes variables de operación, concentración de gases, temperatura, cantidad de paladio en el catalizador, y mediante la caracterización adecuada, se correlacionará la estructura y la actividad de los catalizadores.

Los catalizadores preparados a partir de las resinas ácidas de intercambio iónico presentan dos inconvenientes: uno de ellos es su baja resistencia mecánica y el otro su baja superficie específica, lo que puede limitar la velocidad de reacción y difusión de los reactivos desde la masa líquida al interior de los poros que determina el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas.

Para evitar estos inconvenientes, se plantea el uso de sílice como soporte para la preparación de catalizadores. Sin embargo, la sílice no presenta grupos ácidos en la superficie, por lo que es necesario su modificación para que presente grupos sulfónicos similares a los de las resinas de intercambio iónico. Por lo tanto, es necesario estudiar la funcionalización superficial de sílices con el objetivo de incorporar grupos sulfónicos a la superficie de la misma. También se intentará modificar la superficie de las sílices tratadas, para hacerlas más hidrófobas, con el objetivo de alejar el peróxido de hidrógeno formado durante la reacción de síntesis directa y así evitar la formación de agua. Los soportes preparados, se caracterizarán por diferentes técnicas espectroscópicas para ver si se ha realizado con éxito el anclaje de los grupos sulfónicos en la superficie.

Una vez seleccionados los soportes de sílice que poseen grupos sulfónicos se prepararán catalizadores mediante incorporación de paladio. Se comprobará que estos sólidos funcionan como catalizadores en la reacción directa entre H_2 y O_2 trabajando con disoluciones neutras. Una vez comprobada la hipótesis de partida que la función ácida del soporte, permite operar con disoluciones no-ácidas, se optimizarán diferentes variables de operación, concentración de gases, temperatura, cantidad de paladio en el catalizador, y mediante la caracterización adecuada se intentará correlacionar la estructura y la actividad de los catalizadores.

7 Bibliografia

1. G. Goor, W. Kunkel, O. Weiberg en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A13 (Eds.: B. Elvers, S. Hawkins, M. Ravenscroft, G. Schulz), VCH, Weinheim, **1989**, pp. 443-466
2. J. R. Kirchner en Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. 3rd ed. (Eds. M. Grayson, D. Eckroth) Vol. 13. John Wiley and Sons, New York, **1979**, p. 12-38
3. W. H. Hart, S. J. Hsieh, *Am. Inst. Chem. Eng. Symp.* **1998**, 319, 73-76.
4. S. Ljunggren, *J. Pulp Paper Sci.* **1986**, 12, J54-55.
5. C.W. Walker, J.T. McDonough, J.R. Dinus, K.E. Eriksson, *Am. Inst. Chem. Eng. Symp.* **1998**, 94, 57-60.
6. R. Hage, A. Lienke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 206-222.
7. K. Kosaka, H. Yamada, K. Shishida, S. Echigo, R.A. Minear, H. Tsuno, S. Matsui, *Water Res.* **2001**, 35, 3587-3594.
8. C.B. Chidambara Raj, H. L. Quen, *Chem. Eng. Sci.* **2005**, 60, 5305-5311.
9. M. Taramaso, G. Perego, B. Notari (Enichem), US4410501, 1983 [Chem. Abs. 1983, 95, 206272].
10. M. A. Camblor, A. Corma, A. Martínez, J. Perez-Pariente, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 589-590.
11. M.G. Clerici, P. Ingallina, *J. Catal.* **1993**, 140, 71-83.
12. P.T. Tanev, M. Chibwe, T.J. Pinnavaia, *Nature* **1994**, 321-323.
13. R. Hutter, D.C.M. Dutroit, T. Mallat, M. Schneider, A. Baiker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 163-164.
14. T. Maschsmeyer, F. Rey, G. Sankar, J.M. Thomas, *Nature* **1995**, 378, 159-162.
15. R. van Grieken, J.L. Sotelo, C. Martos, J.L.G. Fierro, M. López-Granados, R. Mariscal, *Catal. Today* **2000**, 61, 49-54.

-
16. M.C. Capel-Sanchez, J.M. Campos-Martin, J.L.G. Fierro, M.P. de Frutos, A. P. Polo, *Chem. Commun.* **2000**, 855-856.
 17. M.C. Capel-Sanchez, J.M. Campos-Martin, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. A: Gen.* **2003**, 246, 69-77
 18. M.C. Capel-Sanchez, J.M. Campos-Martin, J.L.G. Fierro, *J. Catal.* **2003**, 217, 195-202.
 19. J.-M. Brégeault, *Dalton Trans.*, **2003**, 3289–3302
 20. R. Noyori, M. Aoki, K. Sato, *Chem. Commun.* **2003**, 1977-1986
 21. D. E. De Vos, B. F. Sels, P. A. Jacobs, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345(4), 457-473
 22. B. S. Lane, K. Burgess, *Chem. Rev.* **2003**, 103(7), 2457-2473
 23. J.M. Campos-Martin, M.C. Capel-Sanchez, J.L.G. Fierro, *Green Chem.* **2004**, 6, 557-562.
 24. A. Campanella, M.A. Baltanas, M.C. Capel-Sanchez, J.M. Campos-Martin, J.L.G. Fierro, *Green Chem.* **2004**, 6, 330-334.
 25. P. Ratnasamy, D. Srinivas, H. Knözinger, *Adv. Catal.* **2004**, 48, 1-169
 26. M.C. Capel-Sanchez, J.M. Campos-Martin, J.L.G. Fierro, *J. Catal.* **2005**, 234, 488-495.
 27. D.H. Bremner, A.E. Burgess, L. Feng-Bin, *Appl. Catal A: Gen.* **2000**, 203, 111.
 28. S. Niwa, M. Eswaramoorthy, J. Nair, A. Raj, N. Itoh, H. Shoji, T. Namba, F. Mizukami, *Science* **2002**, 295, 105-107.
 29. P. Jiajian, S. Feng, G. Yanlong, D. Youquan, *Green Chem.* **2003**, 5, 224-226.
 30. A. G. J. Ligtenbuarg, R. Hage, B. L. Feringa, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 237, 89-101.
 31. C.D. Immanuel, F.J. Doyle III, C.F. Cordeiro, S. S. Sundaram, *AIChE J.* **2003**, 49, 1392-1404.

-
32. S. R. Jennings, D. J. Dollhopf, W. P. Inskeep, *Appl. Geochem.* **2000**, 15, 35-243.
 33. HPInnovations in Hydrocarbon Processing, **2006**, 85(1), 29.
 34. H.-J. Riedl, G. Pfeiderer (I. G. Farbenindustrie AG.), US2158525, 1939 [Chem. Abs. 1939, 33, 49337].
 35. C.R. Harris (E. I. Du Pont de Nemours and Company), US2479111, 1949 [Chem. Abs. 1949, 44, 5600].
 36. F.F. Rust (N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij), DE935303, 1955 [Chem. Abs. 1955, 53, 3613].
 37. D. W. Leyshon, R. J. Jones, R. N. Cochran (ARCO Chemical Technology), US5254326, 1993 [Chem. Abs. 1993, 120, 11302].
 38. A. Padilla-Polo, PhD Thesis, University of Alcala de Henares (Spain), **1997**
 39. Y. Ishii, T. Nakano (Daicel Chemical Industries), WO2000046145, 2000 [Chem. Abs. 2000, 133, 152720].
 40. R. A. Sheldon, I. W. C. E. Arends, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346, 1051 – 1071.
 41. J. A. Delgado-Oyague, M. P. de Frutos; A. Padilla-Polo (Repsol Química S.A.), EP0839760, 1998 [Chem. Abs. 1998, 128, 296617].
 42. M. P. de Frutos; A. Padilla-Polo, J. M. Campos-Martin (Repsol Química S.A.), EP1074548, 2001 [Chem. Abs. 2001, 134, 147993].
 43. G. A. Russell, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 1047-1054.
 44. D. G. Hendry, G. A. Russell, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 2368-2371.
 45. C. Parlant, *Rev. I. Fr. Petrole. Ann.* **1964**, 19, 1-9
 46. C. Chevriau, *Rev. I. Fr. Petrole. Ann.* **1966**, 21, 1488-1494
 47. P.C. Foller, R.T. Bombard, *J. Appl. Electrochem.* **1995**, 25, 613-627.
 48. P.C. Foller, R.J. Allen, R.T. Bombard, R. Vora, *Proc. of the 5th International Forum on Electrolysis in the Chemical Industry*, Electrosynthesis Inc., Fort Lauderdale, Florida, 1991.

-
49. K. Henrikson (Ahlstroem Oy), WO9321106, 1993 [Chem. Abs. 1993, 120, 109762].
 50. R. Gopal (Electrosynthesis Co. Inc.), US2003019758, 2003 [Chem. Abs. 2003, 138, 114047].
 51. E.T. Guenter, Hydrogen Peroxide, in *Encyclopedia of Chemical Processing and Design*, J.J. McKetta, W.A. Cunningham, Eds., Marcel Dekker: New York, 1988, Vol 27, p. 27-43.
 52. M.G. Clerici, P. Ingallina. *Catal. Today* **1998**, 41, 351-364.
 53. W. Hölderich. *Appl. Catal. A: Gen.* **2000**, 194-195, 487-496.
 54. H. Henkel, W. Weber (Henkel & CIE), US1108752, 1914 [Chem. Abs. 1914, 8, 23927].
 55. J.S. Campbell (ICI Ltd.), GB1056123, 1967 [Chem. Abs. 1967, 66, 67450].
 56. P. N. Dyer, F. Moseley (Air Products & Chemicals Inc.), DE2710279, 1977 [Chem. Abs. 1977, 88, 25030].
 57. Y. Izumi, H. Miyazaki, S. Kawahara (Tokuyama Soda KK), DE2655920, 1977 [Chem. Abs. 1977, 87, 186651].
 58. F. Moseley, P. N. Dyer (Air Products & Chemicals, Inc), US4336240, 1982 [Chem. Abs. 1982, 97, 111978].
 59. L. W. Gosser (E. I. Du Pont de Nemours and Company), EP132294, 1985 [Chem. Abs. 1985, 102, 134404].
 60. W. F. Brill (The Halcon SD Group, Inc.), US4661337, 1987 [Chem. Abs. 1987, 107, 42558].
 61. L. W. Gosser, J.-A. T. Schwartz (E. I. Du Pont de Nemours and Company), EP342047, 1989 [Chem. Abs. 1989, 112, 39260].
 62. L. W. Gosser, J.-A. T. Schwartz (E. I. Du Pont de Nemours and Company), US4832938, 1989 [Chem. Abs. 1989, 111, 117783].
 63. L. W. Gosser, J.-A. T. Schwartz (E. I. Du Pont de Nemours and Company), JP63156005, 1988 [Chem. Abs. 1988, 109, 193175].
 64. C. Pralus, J.-P. Schirmann (Atochem ELF SA), EP364374, 1990 [Chem. Abs. 1990, 112, 219903].

-
65. K. T. Chuang (Atomic Energy of Canada, Ltd.), EP366419, 1990 [Chem. Abs. 1990, 113, 43438].
 66. L. W. Gosser, M. A. Paoli (E.I. DuPont de Nemours and Company), US5135731, 1992 [Chem. Abs. 1992, 117, 215646].
 67. M. J. Maraschino (Kerr- Mc. Gee Corporation), US5169618, 1992 [Chem. Abs. 1992, 118, 105878].
 68. H. Nagashima, Y. Ishiuchi, Y. Hiramatsu (Mitsubishi Gas Chemical Co), EP504741, 1992 [Chem. Abs. 1992, 117, 215651].
 69. H. Nagashima, M. Ishiuchi, Y. Hiramatsu, M. Kawakami (Mitsubishi Gas Chemical Co), JP0570107, 1993 [Chem. Abs. 1993, 119, 11587].
 70. M.A. Paoli (E.I. DuPont de Nemours & Co.), WO9204277, 1992 [Chem. Abs. 1992, 116, 217480].
 71. H. Nagashima, Y. Ishiuchi, Y. Hiramatsu and M. Kawakami (Mitsubishi Gas Chemical Co), JP05270806, 1993 [Chem. Abs. 1993, 120, 110872].
 72. K.T. Chuang, B. Zhou (EKA NOBEL AB), WO9314025, 1993 [Chem. Abs. 1993, 120, 274643].
 73. H. Nagashima, M. Ishiuchi, M. Kawakami, Y. Hiramatsu (Mitsubishi Gas Chemical Co), JP06191804, 1994 [Chem. Abs. 1994, 121, 283113].
 74. J. Van Weynbergh, J-P. Schoebrechts, J-C. Colery (Solvay Interlox), WO9215520, 1992 [Chem. Abs. 1992, 117, 215653].
 75. J-C. Colery, J. Van Weynbergh (Solvay Interlox), EP537836, 1993 [Chem. Abs. 1993, 119, 11583].
 76. H. Nagashima, T. Tomita, M. Ishiuchi, M. Kawakami (Mitsubishi Gas Chemical Co), JP07069604, 1995 [Chem. Abs. 1995, 122, 294725].
 77. T. Tomita, H. Nagashima, M. Ishiuchi, M. Kawakami (Mitsubishi Gas Chemical Co), JP07069605, 1995 [Chem. Abs. 1995, 122, 294726].
 78. M. Kawakami, M. Ishiuchi, H. Nagashima, T. Tomita, Y. Hiramatsu (Mitsubishi Gas Chemical Co), JP08002904, 1996 [Chem. Abs. 1996, 124, 264972].

-
79. M.E. Thompson, J.L. Snover, V. Joshi, L.A. Vermuelen (Princeton University), US5480629, 1996 [Chem. Abs. 1996, 124, 121344].
 80. H.A. Huckins (Princeton Advanced Technologies), US5641467, 1997 [Chem. Abs. 1997, 127, 110968].
 81. S.P. Webb, J.A. McIntyre (Dow Chemical Co.), US5800796, 1998 [Chem. Abs. 1998, 129, 191152].
 82. J. Wanngard (EKA Chemicals AB), EP 0816286, 1998 [Chem. Abs. 1998, 128, 129921].
 83. F. Goto, K. Tanaka, T. Sasaki (Sumitomo Chemical Co.), US5965101, 1999 [Chem. Abs. 1999, 130, 40582].
 84. M. E. Thompson, V. V. Krishnan, A. G. Dokoutchaev, F. Abdel-Razzaq, S. Rice (University of Southern California), WO9949971, 1999 [Chem. Abs. 1999, 131, 248853].
 85. M. Devic, L. Delais (Atofina), WO9941190, 1999 [Chem. Abs. 1999, 131, 159392].
 86. H. A. Huckins (Advanced Peroxide Technology, Inc.), US6042804, 2000 [Chem. Abs. 2000, 132, 224461].
 87. M. Devic (Atofina), WO0105498, 2001 [Chem. Abs. 2001, 134, 133655].
 88. M. Devic, D. Dang (Atofina), WO0105501, 2001 [Chem. Abs. 2001, 134, 106456].
 89. B. Zhou, L.-K. Lee (Hydrocarbon Technologies, Inc.), US6168775, 2001 [Chem. Abs. 2001, 134, 47481].
 90. R. Burch, P. R. Ellis, *Appl. Catal. B: Env.* **2003**, 42(2), 203-211.
 91. V.R. Choudhary, S.D. Sansare, A.G. Gaikwad, *Catal. Lett.* **2002**, 84(1-2), 81-87
 92. S. Chinta, J. H. Lunsford, *J. Catal.* **2004**, 225, 249–255.
 93. J.H. Lunsford, *J. Catal.* **2003**, 216, 455–460
 94. *Focus Catal.* **2004**, 11, 3; *Focus Catal.* **2004**, 12, 6; *Focus Catal.* **2005**, 5, 5-6

-
95. V. R. Choudhary, C. Samanta, *J. Catal.* **2006**, 238, 28–38
 96. Q. Liu, J.H. Lunsford, *J. Catal.* **2006**, 239, 237–243
 97. D. P. Dissanayake, J. H. Lunsford, *J. Catal.* **2002**, 206, 173–176
 98. D. P. Dissanayake, J. H. Lunsford, *J. Catal.* **2003**, 214, 113–120
 99. S. Melada, R. Rioda, F. Menegazzo, F. Pinna, G. Strukul, *J. Catal.* **2006**, 239, 422–430
 100. G. Paparatto, R. d'Aloisio, G. De Alberti, P. Furlan, V. Arca, R. Buzón (Enichem S. p. a.), EP 0978316, 2000 [Chem. Abs. 2000, 132, 142643].
 101. M. P. de Frutos, J. M. Campos-Martin, J. L. G. Fierro, E. Cano-Serrano, G. Blanco-Brieva (REPSOL QUIMICA S.A.), EP1344747, 2003 [Chem. Abs. 2003, 139, 247564].
 102. M. P. de Frutos, A Padilla, J.M. Riesco, J. M. Campos-Martin, G. Blanco-Brieva, E. Cano-Serrano, M. C. Capel-Sanchez, J. L. G. Fierro (REPSOL QUIMICA S.A.), EP1443020, 2004 [Chem. Abs. 2004, 141, 158948].
 103. G. Blanco-Brieva, E. Cano-Serrano, J. M. Campos-Martin, J. L. G. Fierro, *Chem Commun.* **2004**, 1184–1185.
 104. C. Burato, P. Centomo, M. Rizzoli, A. Biffis, S. Campestrini, B. Corain, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 255 – 259.
 105. B. Corain, M. Kralik, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2001**, 173, 99–115.
 106. V. R. Choudhary, S. D. Sansare, A. G. Gaikwad (Council of Scientific and Industrial Research) US6346228, 2002 [Chem. Abs. 2002, 137, 199594].
 107. G. Paparatto, G. De Alberti, R. D'Aloisio, R. Buzzoni (ENI S.P.A. / POLIMERI EUROPA S.P.A.) WO031014014, 2003 [Chem. Abs. 2003, 138, 172784].
 108. B. Zhou, M. Rueter (Hydrocarbon Technologies, Inc.) US20040018143, 2004. [Chem. Abs. 2004, 140, 96308]
 109. U. Lückoff, H. Paucksch, G. Luft (Solvay Interrox) DE4127918, 1992 [Chem. Abs. 1992, 117, 215650].
 110. V. R. Choudhary, A. G. Gaikwad, S. D. Sansare, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40(9), 1776-1779.

-
111. B. Bertsch-Frank, I. Hemme, L. Von Hippel, S. Katusic, J. Rollmann (Degussa-Huls AG) EP1127839, 2001 [Chem. Abs. 2001, 135, 182681].
 112. A.G. Gaikwad, S.D. Sansare, V.R. Choudhary, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, 181, 143–149.
 113. T.V. Choudhary, D.W. Goodman, *Top. Catal.* **2002**, 21(1-3), 25-34.
 114. M. Haruta, *Cattech* **2002**, 6(3), 102-115.
 115. P. Paredes Olivera, E. M. Patrito, H. Sellers, *Surf. Sci.* **2004**, 313(1-2), 25-40.
 116. P. Landon, P.J. Collier, A.J. Papworth, C.J. Kiely, G.J. Hutchings, *Chem. Commun.* **2002**, 2058-2058.
 117. M. Okumura, Y. Kitagawa, K. Yamaguchi, T. Akita, S. Tsubota, M. Haruta, *Chem. Lett.* **2003**, 32(9), 822-823.
 118. J. K. Edwards, B. E. Solsona, P. Landon, A. F. Carley, A. Herzing, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, *J. Catal.* **2005**, 236, 69–79.
 119. P. Landon, P. J. Collier, A. F. Carley, D. Chadwick, A. J. Papworth, A. Burrows, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 1917–1923.
 120. D.H. Wells Jr., W.N. Delgass, K.T. Thomson, *J. Chem. Phys.* **2002**, 117(23), 10597-10603.
 121. N.S. Phala, G. Klatt, E. van Steen, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 395, 33–37.
 122. D.H. Wells Jr., W.N. Delgass, K.T. Thomson, *J. Catal.* **2004**, 225, 69–77.
 123. E.M. Fernández, P. Ordejón, L.C. Balbás, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 408, 252–257.
 124. M. Okumura, Y. Kitagawa, M. Haruta, K. Yamaguchi, *Appl. Catal. A: Gen.* **2005**, 291, 37-44.
 125. T. Ishihara, Y. Ohura, S. Yoshida, Y. Hata, H. Nishiguchi, Y. Takita, *Appl. Catal. A: Gen.* **2005**, 291, 215–221.
 126. J. K. Edwards, B. E. Solsona, P. Landon, A. F. Carley, A. Herzing, M. Watanabe, C. J. Kiely, G. J. Hutchings *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 4595–4600.

-
127. M. Chen, D. Kumar, Ch.-W. Yi, D. W. Goodman, *Science* **2005**, 310, 291-293.
 128. I.T. Horvath, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 641-650.
 129. F. Moseley, P.N. Dyer (Air Products & Chemicals Inc), EP38701, 1981 [Chem. Abs. 1981, 96, 71283].
 130. M. Kawakami, Y. Ishiuchi, H. Nagashima, T. Tomita, Y. Hiramatsu (Mitsubishi Gas Chemical Co), EP623552, 1994 [Chem. Abs. 1994, 122, 13132].
 131. A. Baiker, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 453-473.
 132. F. Solymosi, A. Erdöhelyi, M. Lancz, *J. Catal.* **1985**, 95, 567-577.
 133. A. Erdöhelyi, M. Pásztor, F. Solymosi, *J. Catal.* **1986**, 98, 166-177.
 134. D. Hâncu, J. Green, E.J. Beckman, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, 41, 4466-4474.
 135. D. Hâncu, E.J. Beckman, *Green Chem.* **2001**, 3, 80-86.
 136. D. Hâncu, J. Green, E.J. Beckman, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 757-764.
 137. N.C. Patel, V. Abovsky, S. Watanasiri, *Fluid Phase Equilibria*, **2001**, 185, 397-405.
 138. R. Fernandez-Prinia, J.L. Alvarez, A.H. Harvey, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2003**, 32(2), 903-916.
 139. O. H. Graaf, H. J. Smit, E. J. Stamhuls, A. A. C. M. Beenackers, *J. Chem. Eng. Data* **1992**, 37, 146-158.
 140. V.V. Krishnan, A.G. Dokoutchaev, M.E. Thompson, *J. Catal.* **2000**, 196, 366-374.
 141. A.I. Dalton, Jr, R.W. Skinner (Air Products & Chemicals Inc), EP0049806, 1982 [Chem. Abs. 1982, 97, 25902].
 142. L. Kim, G. W. Schoenthal (Shell Oil Co.), DE2615625, 1976 [Chem. Abs. 1976, 86, 92663].
 143. B. Zhou, M. A. Rueter, L.-K. Lee, P. B. Pelrine (Hydrocarbon Technologies, Inc.), US 2003/0232004, 2003. [Chem. Abs. 2003, 137, 142559]

-
144. Y.-F. Han, J. H. Lunsford, *J. Catal.* **2005**, 230, 313-316.
 145. Y.-F. Han, J. H. Lunsford, *Catal. Lett.* **2005**, 99(1-2), 13-19.
 146. G. Centi, R. Dittmeyer, S. Perathoner, M. Reif, *Catal. Today* **2003**, 79-80, 139-149.
 147. G. D. Vulpescu, M. Ruitenbeek, L. L. van Lieshout, L. A. Correia, D. Meyer, P. P. A. C. Pex, *Catal. Commun.* **2004**, 5, 347-351.
 148. S. Abate, G. Centi, S. Melada, S. Perathoner, F. Pinna, G. Strukul, *Catal. Today* **2005**, 104, 323-328.
 149. S. Melada, F. Pinna, G. Strukul, S. Perathoner, G. Centi, *J. Catal.* **2005**, 235, 241-248.
 150. S. Melada, F. Pinna, G. Strukul, S. Perathoner, G. Centi, **2006**, 237, 213-219.

II. Métodos experimentales

1	Preparación de soportes de sílice.	1
1.1	Anclaje de precursores siloxano	1
1.2	Anclaje de precursores perfluorosulfónicos	5
1.3	Sílices comerciales modificadas superficialmente	8
1.4	Modificación superficial de las sílices comerciales	9
2	Preparación de catalizadores Pd/resina	11
3	Preparación de catalizadores Pd/SiO₂	14
4	Caracterización físico química de los catalizadores	15
4.1	Espectrometría de Emisión Atómica con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-AES)	16
4.1.1	Fundamento teórico	16
4.1.2	Equipo y Metodología	16
4.2	Superficie específica (BET)	17
4.2.1	Fundamento teórico	17
4.3	Espectroscopia Fotoeléctrica de Rayos X (XPS)	19
4.3.1	Fundamento teórico	19
4.3.2	Equipo y Metodología	23
4.4	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR)	26
4.4.1	Técnicas espectroscópicas	26
4.4.2	Espectroscopía Infrarroja	28
4.4.3	Equipo y Metodología	28
4.5	Análisis Termogravimétrico (TGA)	29
4.5.1	Fundamento teórico	29
4.5.2	Equipo y Metodología	29
5	Actividad catalítica	29
5.1	Análisis de la concentración de peróxido de hidrógeno	33
5.2	Análisis de la concentración de agua	33

5.2.1	Fundamento teórico	34
5.2.2	Equipo y Metodología.	35
5.3	Análisis de los productos por cromatografía en fase gas	36
6	Bibliografía	37

1 Preparación de soportes de sílice.

1.1 Anclaje de precursores siloxano

Los catalizadores preparados a partir de las resinas ácidas de intercambio iónico presentan dos inconvenientes: uno de ellos es su baja resistencia mecánica y el otro su baja superficie específica, lo que puede limitar la velocidad de reacción y difusión de los reactivos desde la masa líquida al interior de los poros que determina el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas.

Para intentar reducir estos inconvenientes, se va a utilizar sílice como soporte para la preparación de catalizadores, pero modificada superficialmente para que tenga unas características químicas similares a las resinas de intercambio iónico.

Para la modificación superficial de la sílice se han utilizado precursores siloxanos. Los precursores siloxanos empleados son el 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTMS), 3-mercaptopropilmetildimetoxisilano (MPMDMS) y feniltrimetoxisilano (PTMS). Los esquemas moleculares de estos agentes se recogen en la Figura 1. El empleo del feniltrimetoxisilano como precursor siloxano, tiene como objetivo proporcionar un carácter hidrófobo a la superficie del catalizador.

En primer lugar se realizará el anclaje de los precursores siloxano en la superficie de la sílice y posteriormente se lleva a cabo la oxidación de los grupos tiol a grupos sulfónicos [1,2,3,4,5,6].

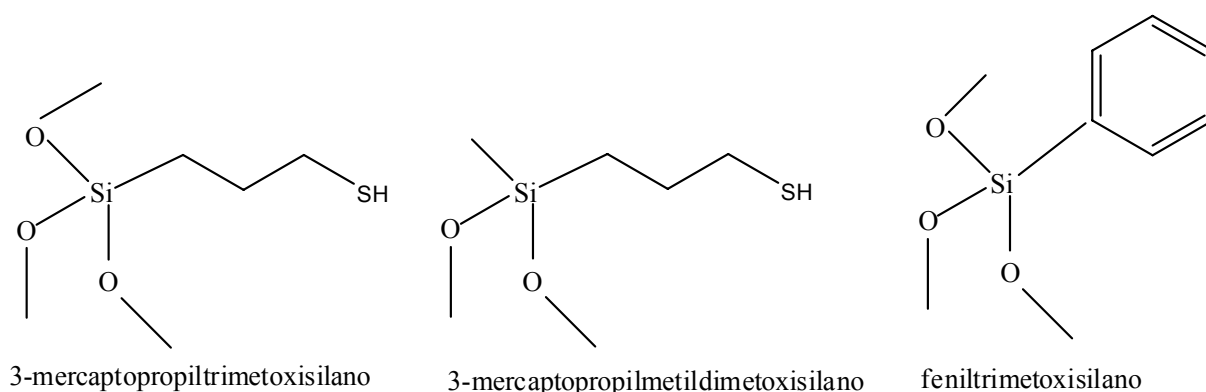


Figura 1 Precursores siloxanos utilizados en la funcionalización de la sílice

Para el anclaje de los precursores siloxano a la superficie de la sílice, se utiliza el método de la impregnación a humedad incipiente. Sobre 5 g de sílice (XPO2407) se adiciona, gota a gota, el precursor siloxano. Una vez que el sólido ha absorbido todo el líquido, se deja reaccionar a temperatura ambiente durante la noche. En algunos casos se adiciona, junto al precursor siloxano, el feniltrimetoxisilano, con el objetivo de dar más hidrofobicidad a la superficie.

Para la obtención del grupo ácido deseado, se oxida el tiol con peróxido de hidrógeno. Para ello, 2 g de sólido se ponen en suspensión en 32 ml de una disolución de peróxido de hidrógeno al 33 % en peso durante 1 hora a temperatura ambiente o 60 °C. A continuación, se filtra y se lava 3 veces con el mismo volumen de agua. Posteriormente, el sólido se pone en contacto con 32 ml de H₂SO₄ (10% en peso) durante 1 hora, se filtra y se lava tres veces con agua para asegurarse que todos los grupos sulfónicos se han protonado. El sólido se seca a 60 °C durante 12 horas. En estas condiciones, el proceso que tiene lugar en la superficie se puede representar por la ecuación: $R-SH + H_2O_2 \rightarrow R-SO_3H$, donde R es la cadena alquímica del silano correspondiente.

Los diferentes precursores empleados, cantidades, presencia o no de grupos fenilo en la superficie y temperaturas de tratamiento, se recopilan en la Tabla 1 y la Figura 2 y Figura 3.

Tabla 1 Soportes preparados por modificación superficial de la sílice y cantidades de precursor siloxano añadido por gramo de sílice

	Precursor silano			Temperatura de Oxidación (°C)
	MPMDMS (g)	MPTMS (g)	PTMS (g)	
E1 _{RT}	0,68		1,32	25
E1 ₆₀	0,68		1,32	60
E2 _{RT}	0,68			25
E2 ₆₀	0,68			60
E3 _{RT}		0,68	1,32	25
E3 ₆₀		0,68	1,32	60
E4 _{RT}		2.00		25
E4 ₆₀		2.00		60
E0*	0.68		1.32	25

* Tratamiento con H₂SO₄ concentrado

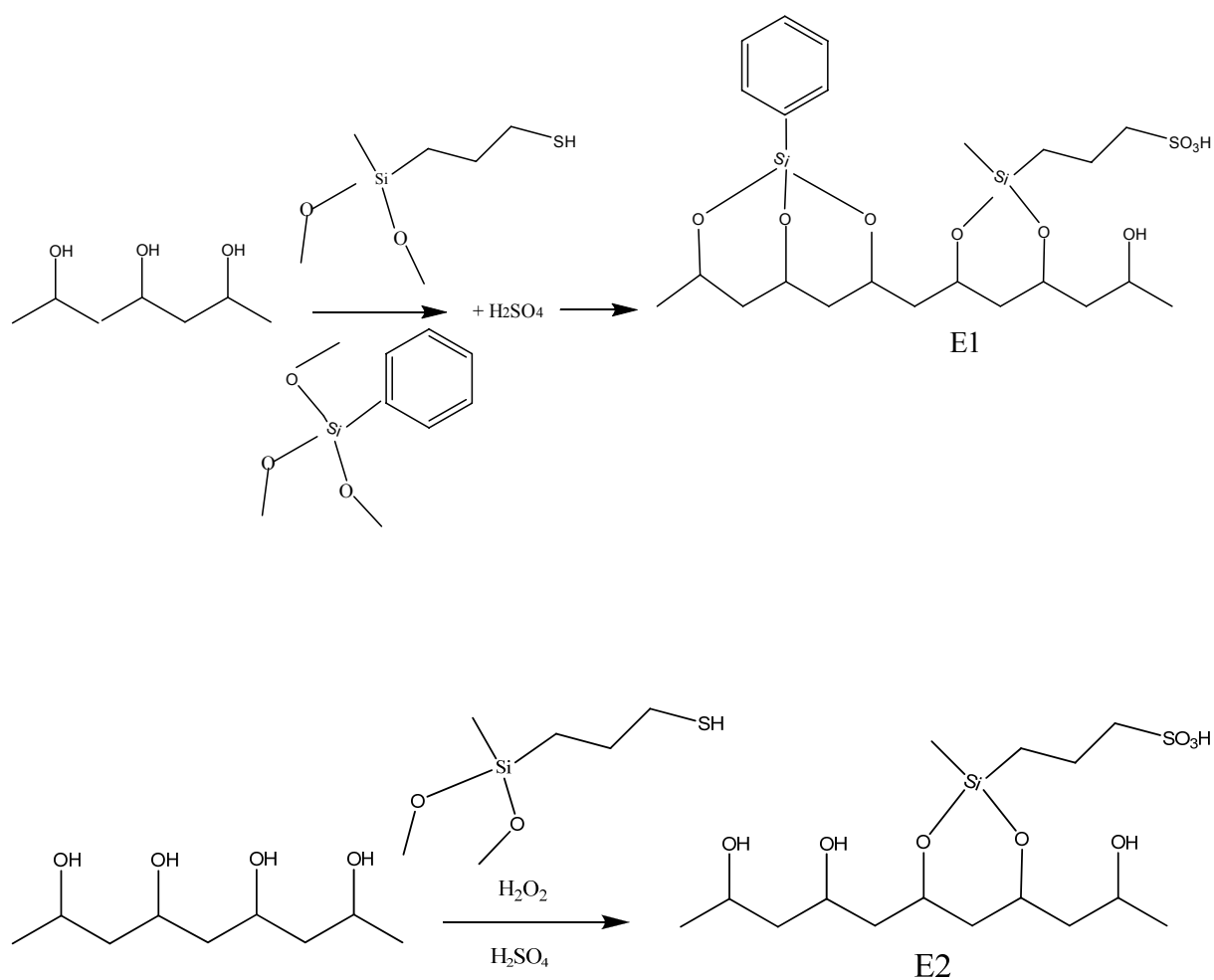


Figura 2 Esquemas de las reacciones que tienen lugar durante la funcionalización de la sílice para los soportes E1 y E2

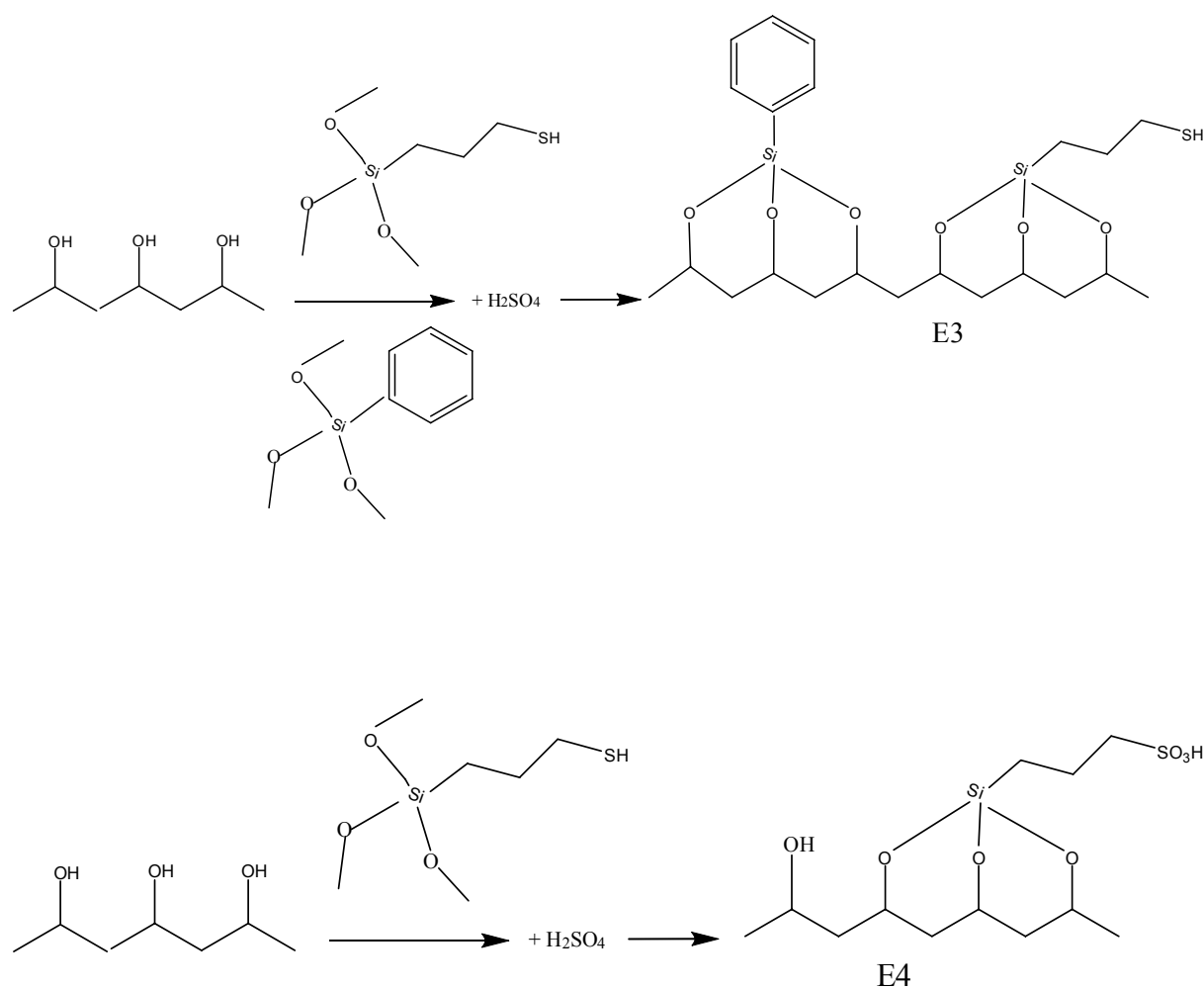


Figura 3 Esquemas de las reacciones que tienen lugar durante la funcionalización de la sílice para los soportes E3 y E4

1.2 Anclaje de precursores perfluorosulfónicos

Para el estudio del efecto del tipo grupo ácido se realizó el anclaje de compuestos que poseen grupos funcionales perfluorosulfónico sobre la superficie de la sílice (XPO2407). Como precursor se empleó una sultona ($\text{C}_3\text{F}_6\text{O}_3\text{S}$) o

conjuntamente con $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5-(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ClF}_{13}\text{Si}$) para dar una mayor hidrofobicidad a la superficie (Figura 4). Los compuestos perfluorados disuelven muy bien los gases como el oxígeno [7] y el hidrógeno.

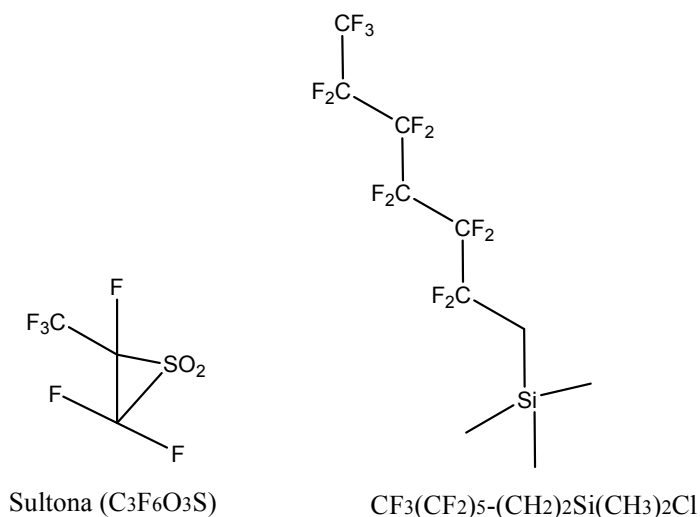


Figura 4 Precursores utilizados para modificar la superficie de la sílice

Para el anclaje de los precursores con grupos funcionales del tipo perfluorosulfónico (sultona) a la superficie de la sílice se utiliza el siguiente método de preparación. Sobre 2 g de sílice (XPO2407) en 50 ml de tolueno se adiciona, gota a gota, la sultona ($\text{C}_3\text{F}_6\text{O}_3\text{S}$). La mezcla se mantiene a reflujo bajo agitación durante 6 horas. Después se deja enfriar y se filtra. El sólido se lava 3 veces con 25 ml de tolueno. Finalmente, la sílice modificada, se seca en estufa a $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante la noche. En algunos casos se adiciona, junto a la sultona, el compuesto perfluorado $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5-(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$, que proporciona más hidrofobicidad a la superficie (Figura 5).

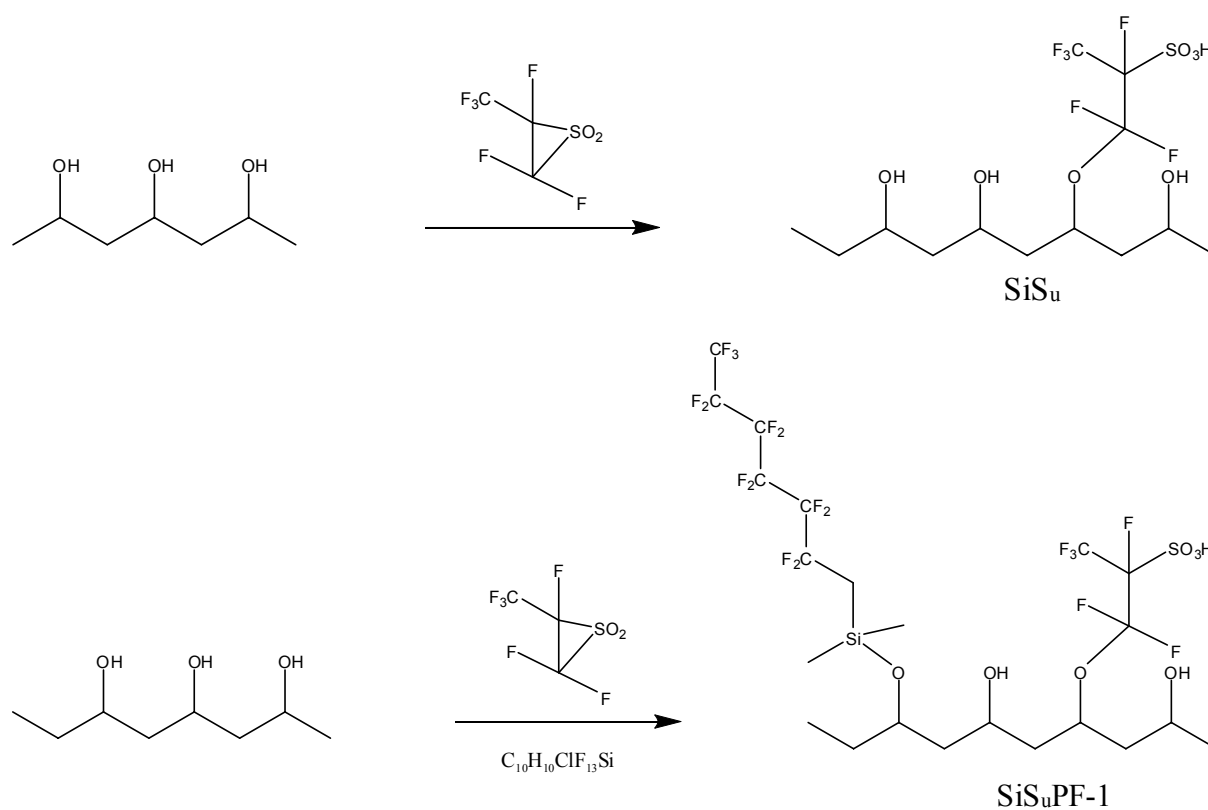


Figura 5 Tratamiento de la sílice XPO2407 para incorporar grupos sulfónicos y también proporcionar una mayor hidrofobicidad a la superficie

Las cantidades de precursor, presencia o no del compuesto perfluorado $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{Si(CH}_3\text{)}_2\text{Cl}$, y número de pasos seguidos en la incorporación de los diferentes compuestos se recopilan en la Tabla 2.

Tabla 2 Soportes preparados por modificación superficial de la sílice

	Precursores		Número de pasos*
	$\text{C}_3\text{F}_6\text{O}_3\text{S}$ (sultona)(g)	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5-(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ClF}_{13}\text{Si}$)(g)	
SiS _u	1	--	
SiS _u PF-2	1	2	2
SiS _u PF-1	1	2	1

* Indica si los precursores se adicionan conjuntamente o en dos pasos diferentes

1.3 Sílices comerciales modificadas superficialmente

Para continuar el estudio se han adquirido sílices comerciales que ya poseen grupos sulfónicos incorporados en la superficie. Estas sílices las fabrica la empresa Silycicle, cuyas características principales se resumen en la Tabla 3.

Tabla 3 Características de las sílices comerciales Silycicle

Sílice comercial	Distribución de tamaños de partícula (μm)	Capacidad de intercambio (mmol/g)
SiC _o	40-63	0,85
SiC _o C ₄	40-63	0,83

La estructura de las sílices comerciales se representa en la Figura 6.

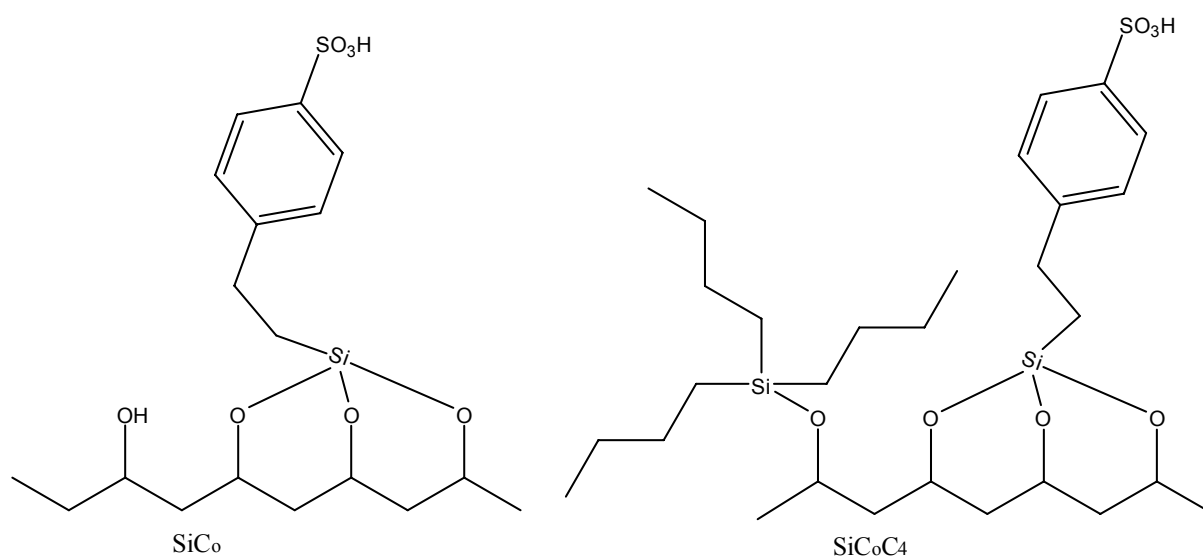


Figura 6 Sílices comerciales que presentan grupos sulfónicos incorporados en la superficie

1.4 Modificación superficial de las sílices comerciales

Durante la reacción de formación de peróxido de hidrógeno se produce agua como producto secundario. El agua se puede producir tanto por reacción directa como por descomposición del peróxido de hidrógeno que se va formando. Para evitar en lo posible esta segunda posibilidad, y que se forme la menor cantidad de agua, se modificó la superficie de la sílice para que ésta resulte suficientemente hidrófoba de manera que no adsorba el peróxido de hidrógeno una vez formado y se minimicen las reacciones secundarias.

Se realizó la sililación de la superficie de la sílice funcionalizada comercial (SiCo) con trimetilclorosilano $\text{Cl-Si-(CH}_3)_3$ y un compuesto perfluorado $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{-(CH}_2)_2\text{Si(CH}_3)_2\text{Cl}$. Para el anclaje de estos compuestos a la superficie de la sílice, se

utiliza el siguiente método de preparación. Sobre 5 g de sílice SiC_0 en 50 ml de tolueno se adiciona, gota a gota trimetilclorosilano o bien el compuesto perfluorado. La mezcla se mantiene a reflujo bajo agitación durante 6 horas, después, se deja enfriar y se filtra. El sólido se lava 3 veces con 25 ml de tolueno. Finalmente, la sílice modificada, se seca en estufa a 100 °C durante la noche. Las cantidades empleadas de agente sililante se recopilan en la Tabla 4, y un esquema de la superficie obtenida mediante el proceso de sililación se representa en la Figura 7 y Figura 8.

Tabla 4 Soportes preparados por modificación superficial de la sílice comercial SiC_0

	Precursores	
	$\text{Cl-Si-(CH}_3)_3$ (g)	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{-(CH}_2)_2\text{Si(CH}_3)_2\text{Cl}$ ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ClF}_{13}\text{Si}$) (g)
SiC_0Cl	1,25	--
SiC_0PF	--	5

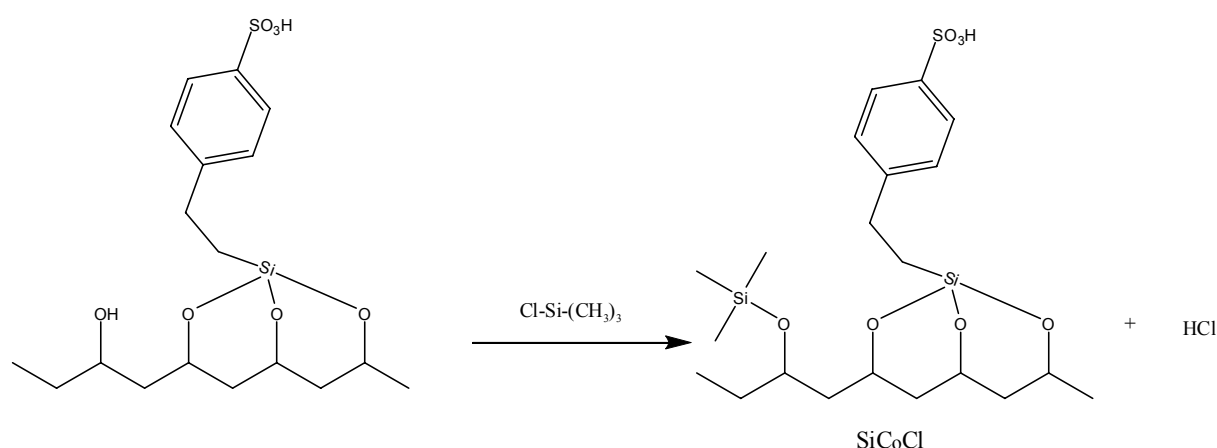


Figura 7 Tratamiento de la sílice comercial SiC_0 que incorpora grupos sulfónicos a la superficie

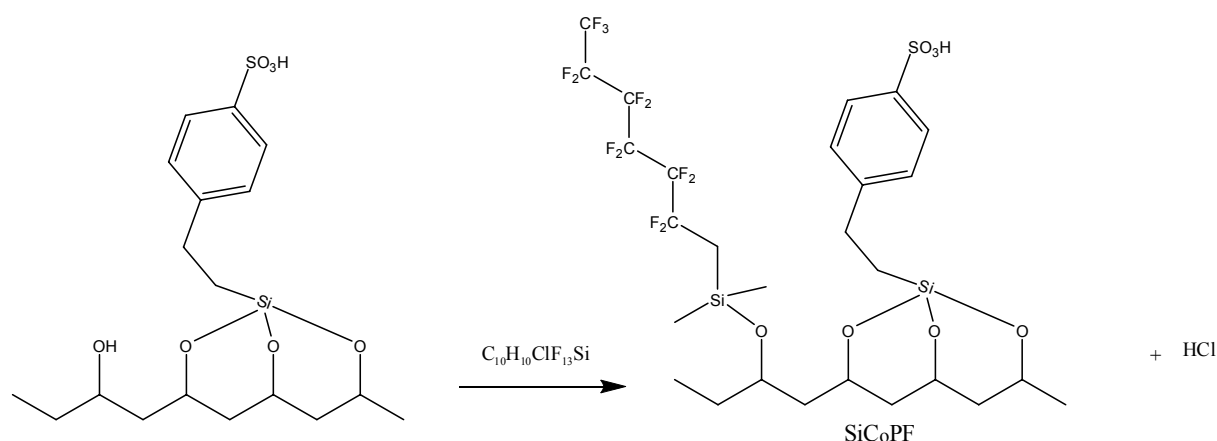


Figura 8 Tratamiento de la sílice comercial SiC_0 que incorpora grupos sulfónicos a la superficie

2 Preparación de catalizadores Pd/resina

El primer paso de la preparación de los catalizadores Pd/resina consiste en la limpieza de las bolas de resina. El procedimiento es el siguiente. En un vaso de precipitados de 100 ml se añaden 30 g de resina de intercambio iónico, cuyas características se resumen en la Tabla 5. Sobre la resina se añade el doble de volumen de acetona (HPLC, Scharlau AC0318). Esta mezcla se mantiene bajo agitación suave durante 5 minutos, pasados los cuales se filtra y se recupera el sólido. Este paso se repite tres veces más para intentar, en la medida de lo posible, minimizar la contaminación procedente de la síntesis y almacenamiento.

Posteriormente, se toman 10 g de la resina tratada con acetona, se pulveriza y se deposita en un matraz de 250 ml junto con 125 ml de acetona. En paralelo, se

prepara una disolución de acetato de paladio (Johnson Matthey- 47,16 %Pd) en 50 ml de acetona. Esta disolución se añade sobre la suspensión de resina en acetona que se había preparado anteriormente. La mezcla resultante se mantiene bajo agitación durante una hora, después, se filtra y el sólido separado se lleva a la estufa donde se seca a 60 °C. Un esquema simplificado de este procedimiento se esquematiza en la Figura 9. El motivo de utilizar la resina con un tamaño de partícula muy pequeño es para que el paladio quede distribuido de forma homogénea.

Tabla 5 Características de las resinas Lewatit (Bayer)

Matriz	Capacidad de intercambio (mol/l)	Diámetro de poro (nm)	Volumen de poro (ml/g)	Superficie BET (m ² /g)	T máxima de trabajo (°C)
K2621	1,4	70	0,6	40	120
K2641	4,8	70	0,3	35	120

Siguiendo este procedimiento, se preparan varios catalizadores modificando la resina de partida y la cantidad de paladio. En la Tabla 6 se recopilan los contenidos de la sal precursora y el tipo de resina utilizada, el contenido de paladio y el etiquetado de los catalizadores resultantes.

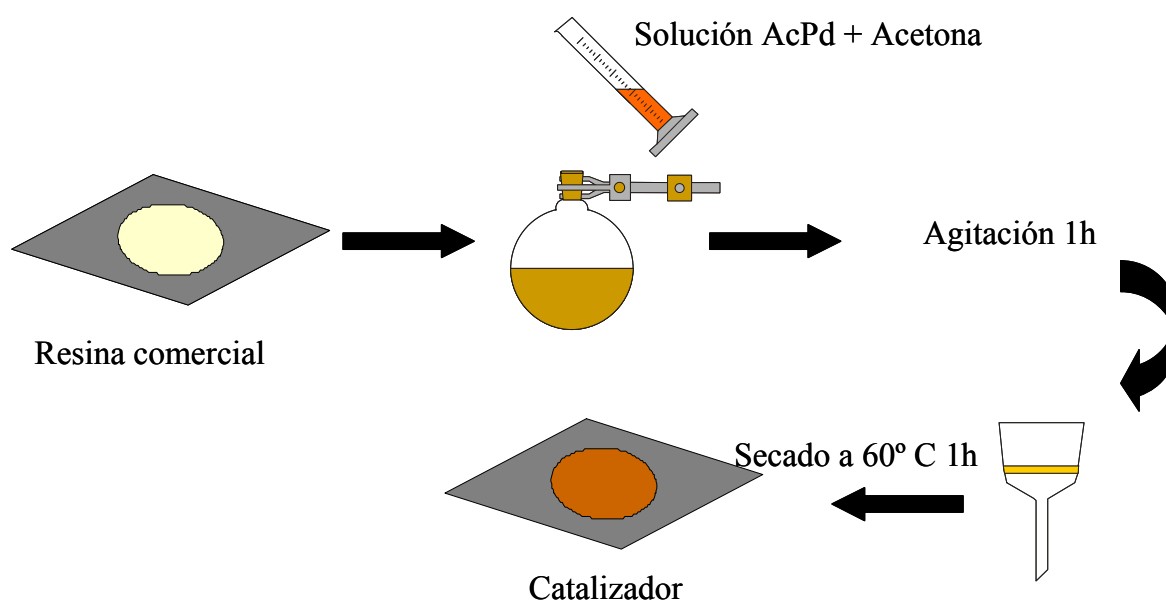


Figura 9 Esquema de preparación del catalizador de resina de intercambio iónico

Tabla 6 Catalizadores preparados con diferentes cantidades de paladio y resina

Catalizador	Matriz	Acetato de paladio (g)	Contenido de paladio (% en peso)
EG-1	K2621	0,215	1,5
EG-2	K2641	0,215	1,5
EG-3	K2641	0,430	3,0
EG-4	K2641	0,645	4,5

3 Preparación de catalizadores Pd/SiO₂

A partir de los soportes descritos en el apartado anterior se procedió a la preparación de los catalizadores de sílice empleando el mismo protocolo que el seguido en la preparación de los catalizadores con resinas de intercambio iónico (Apartado 2).

Con respecto a los soportes preparados por modificación superficial de la sílice XPO2407, se decidió preparar catalizador solamente a partir del soporte E4, porque como se comenta en el Capítulo IV presenta un porcentaje de azufre óptimo y sus características texturales son más próximas a las del soporte de referencia (XPO2407).

Tabla 7 Catalizadores preparados a partir de la sílice modificada superficialmente XPO2407

Catalizador	AcPd (g)	Soporte Sílice XPO2407 modificada	%Pd
Pd-E4	0,215	E4	0.99

Tabla 8 Catalizadores preparados a partir de sílices comerciales

Catalizador	AcPd (g)	Soporte Sílice Comercial			%Pd
Pd-SiC ₀ 1	0,215	SiC ₀			0.97
Pd-SiC ₀ 2	0,107	SiC ₀			0.50
Pd-SiC ₀ 3	0,054	SiC ₀			0.26
Pd-SiC ₀ d	0,430	SiC ₀			1.92
Pd-SiC ₀ C ₄ d	0,430			SiC ₀ C ₄	1.20

Tabla 9 Catalizadores preparados a partir de sílices modificadas con precursores perfluorosulfónicos

Catalizador	AcPd (g)	Precursores		%Pd
		$\text{C}_3\text{F}_6\text{O}_3\text{S}$ (sultona)(g)	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5-(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ClF}_{13}\text{Si}$)(g)	
Pd-SiS _u	0,215	1	--	0,26
Pd-SiS _u PF1	0,215	1	2	1,36

Tabla 10 Catalizadores preparados a partir de sílices comerciales modificadas

Catalizador	AcPd (g)	Precursores		%Pd
		$\text{Cl-Si}-(\text{CH}_3)_3$ (g)	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5-(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ClF}_{13}\text{Si}$)(g)	
Pd-SiC _o Cl	0,430	1,25	--	2,04
Pd-SiC _o PF	0,430	--	5	1,37

4 Caracterización físico química de los catalizadores

A continuación se realiza una descripción breve de las características principales y procedimientos experimentales que se han realizado en todos los experimentos de caracterización.

4.1 Espectrometría de Emisión Atómica con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-AES)

4.1.1 *Fundamento teórico*

La espectrometría de Emisión Atómica con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-AES) es una técnica analítica para la determinación de elementos, basada en la emisión de radiación por átomos o iones libres en estado excitado. La longitud de onda de la radiación emitida es específica de cada elemento, lo que permite su identificación. Además, la intensidad de la radiación a esa longitud de onda específica es proporcional a la cantidad del elemento presente en la muestra. La espectrometría de ICP utiliza un plasma de radiofrecuencia como fuente energética para conseguir el elemento en estado excitado. Por definición, un plasma es una mezcla gaseosa conductora de la electricidad que contiene una concentración elevada de cationes y electrones (la concentración de ambos es tal que la carga neta se aproxima a cero). En el plasma de argón, que se emplea en los análisis de emisión, los iones argón y los electrones son las principales especies conductoras, aunque los cationes de la muestra también están presentes en menor cantidad. Los iones argón una vez que se han formado en un plasma son capaces de absorber suficiente potencia de una fuente externa, como para mantener un nivel de temperatura en el que la ionización adicional sustenta el plasma indefinidamente. La forma más usual de obtener energía externa en espectrometría atómica consiste en acoplar energía electromagnética de radiofrecuencia por medio de una bobina de inducción que da lugar a los llamados plasmas de acoplamiento inductivo [8].

4.1.2 *Equipo y Metodología*

En espectrometría de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo, la muestra debe entrar en el instrumento disgregada, esto es en fase líquida. Dentro

del instrumento, el líquido se convierte en una suspensión de partículas ultramicroscópicas en un gas (aerosol), a través de un proceso conocido como nebulización. A continuación, la muestra aerosol se transporta al plasma donde se evapora el disolvente, se vaporiza, atomiza, excita y/o ioniza por el plasma.

Para la determinación del contenido de Ti, las muestras se disgregaron con mezclas de ácidos (HCl, HNO₃ y HF) dentro de un horno microondas Milestone MLS 1200 MEGA con potencia máxima de 650 W. Posteriormente se determinó la concentración mediante espectrometría de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES) en un equipo Perkin-Elmer modelo Optima 3300 DV. El equipo utiliza un detector de UV con un intervalo de longitud de onda desde 165-403 nm y un detector de visible con un intervalo de 404-782 nm. El gas utilizado para la ionización fue argón. El equipo está automatizado y conectado a un ordenador PC y por medio del software ICP WinLab se procesan los datos experimentales.

4.2 Superficie específica (BET)

4.2.1 Fundamento teórico

La adsorción de gases es la técnica más ampliamente empleada para evaluar la superficie específica de materiales sólidos y caracterizar su textura porosa. El procedimiento más extendido se basa en la determinación de la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno a su temperatura de ebullición (-196°C). Consiste en una representación del volumen de nitrógeno adsorbido por gramo de material frente a la presión de equilibrio, normalmente expresada como presión relativa (P/P_0), donde P_0 es la presión de saturación del N₂ a -196°C.

El análisis de la forma de la isoterma (ramas de adsorción-desorción) da idea de la textura porosa, mientras que la superficie específica se determina por el

método conocido como BET (Brunauer, Emmett y Teller) [9]. Este método consiste en calcular el volumen de monocapa (V_m) del adsorbato. A partir de este valor, la superficie específica BET (S_{BET}) se puede deducir fácilmente según la ecuación:

$$S_{BET} = \left(\frac{V_m}{22414} \right) N_A \sigma$$

donde:

V_m : volumen de monocapa

N_A : número de Avogadro (6.022×10^{23} moléculas/mol)

σ : área ocupada por una molécula de adsorbato en la monocapa

Para el caso del N_2 líquido, el valor de σ es de 0.162 nm^2 según la IUPAC [10]. El valor de V_m se obtiene del ajuste de los datos experimentales de adsorción a la isoterma BET:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)P}{V_m C P_0}$$

donde:

P : presión de equilibrio

P_0 : presión de saturación del N_2 líquido a -196°C

V : volumen adsorbido

V_m : volumen de la monocapa

C : constante relacionada con el adsorbente-adsorbato. Cuanto mas elevado es el valor de C , tanto más fuerte es la interacción adsorbente-adsorbato.

El modelo BET es una ampliación de la teoría de Langmuir que contempla la adsorción en multicapa. La aplicación de este método está limitada a un rango de presiones reducidas donde la ecuación se ajusta bien a los datos experimentales y, por tanto, suministra información útil. En la práctica la linealidad se mantiene entre $0.05 < P/P_0 < 0.3$ aproximadamente, que es donde el modelo BET tiene validez. Por debajo de este límite tiene lugar el llenado de microporos y además se favorece la adsorción de los centros más reactivos, mientras que por encima se da la condensación capilar. En ambas regiones de presiones relativas, el modelo deja de ser válido.

4.2.1.1 Equipo y metodología

Las isotermas de adsorción se realizaron en un equipo automático Tri-Star de Micromeritics. Previamente al análisis propiamente dicho, las muestras se desgasificaron a 160 °C durante 12 h en un sistema de vacío para la eliminación de la mayor parte de los contaminantes gaseosos y/o líquidos retenidos en poros y superficie externa.

4.3 Espectroscopia Fotoeléctrica de Rayos X (XPS)

4.3.1 Fundamento teórico

La espectroscopia fotoeléctrica de rayos X está basada en el efecto fotoeléctrico. Cuando fotones de rayos X de energía $h\nu$ irradian una superficie sólida, los átomos de la superficie emiten fotoelectrones provenientes de niveles atómicos internos, los cuales poseen diferentes energías de enlace (BE). La energía cinética (E_c) de los fotoelectrones emitidos viene dada por:

$$E_c = h\nu - BE - F_{sp}$$

donde F_{sp} representa la función de trabajo del espectrómetro. El origen del nivel de energía viene dado por el nivel de Fermi de un sólido. Un espectro típico de XPS muestra el número de cuentas de electrones frente a la energía de ligadura (BE) de los niveles internos de los átomos presentes en el sólido.

En materiales aislantes, la emisión de fotoelectrones provoca que la muestra se vaya cargando positivamente durante la medida al no poder recuperar la neutralidad por la conexión a tierra. Como consecuencia de este efecto, los electrones se ven atraídos por la carga positiva de la superficie de la muestra y su energía cinética se reduce:

$$E_c = h\nu - BE - F_{sp} - C$$

C es el efecto de carga y debido a este efecto, los picos del espectro se desplazan hacia una energía de enlace aparentemente más elevada. Para la determinación del efecto de carga C, normalmente se requiere la utilización de algún patrón interno para medir la energía de ligadura correcta. La referencia utilizada usualmente es el pico C 1s (BE = 284.9 eV) que aparece en todas las muestras por presencia de hidrocarburos adsorbidos del ambiente de la cámara de análisis.

Cada elemento da lugar a un único espectro de modo que los picos espectrales de una mezcla corresponden, aproximadamente, a la suma de los picos individuales de cada uno de los componentes. El análisis detallado de los espectros fotoeléctricos de diferentes muestras revela que hay una correlación entre la energía cinética (de ligadura por el balance de energía) y el estado químico del elemento y de sus compuestos. Esto significa que de alguna forma se produce una transferencia de carga a través del enlace químico con el otro átomo, que provoca una variación en los valores de energía cinética observados y que se llama desplazamiento químico.

Se han propuesto diferentes modelos para calcular o predecir los desplazamientos químicos, como por ejemplo, la formación de un enlace químico que da lugar a la modificación de los potenciales atómicos, por lo que se puede aplicar un modelo electrostático muy simple que permite correlacionar los desplazamientos químicos (ΔE) con los valores de la carga atómica (q_m) y el radio atómico (r_m):

$$\Delta E \propto \frac{q_m}{r_m}$$

Si el átomo m se encuentra enlazado con el átomo n a una distancia r_{mn} , también contribuye al potencial del átomo M con el factor $\sum q_n/r_{nm}$. En estado sólido este sumatorio es el potencial de Madelung del sitio M , con lo que el desplazamiento químico se puede expresar:

$$\Delta E = k_m \frac{q_m}{r_m} + \sum \frac{q_n}{r_{mn}} + B$$

donde k_m y B son constantes que se pueden determinar experimentalmente. Esta relación lineal, que se ha comprobado para la mayoría elementos, es lo que se conoce como la “regla de oro” de la espectroscopia fotoeléctrica. Sin embargo, existe una dificultad de establecer todos los parámetros de esta fórmula, debido a posibles cambios de coordinación, deformaciones de las estructuras cristalinas, la presencia de especies amorfas y tamaño de partícula muy pequeñas que no le confiere las características aplicables en las ecuaciones de estado sólido. Todas estas razones obligan a la utilización de sistemas de tablas de compuestos y

energías de ligadura para establecer algún tipo de correlación entre valores conocidos y las especies presentes en cualquier catalizador sólido. Otro hecho que se observa es el ligero aumento en la energía de ligadura de los electrones en estructuras muy ordenadas frente al mismo tipo de compuesto en estructuras muy desordenadas, debido a que el término del potencial de Madelung es capaz de estabilizar mejor los electrones en estructuras muy ordenadas frente a sistemas desordenados.

Aplicando el concepto de desplazamiento químico, y teniendo en cuenta que las energías de ligadura son características de los niveles energéticos de átomos específicos, se puede llevar a cabo un análisis cualitativo de la muestra problema, en cuanto a los elementos presentes, su estado de oxidación, compuestos en los que participa, incluso se pueden detectar cambios de la coordinación del átomo. Tal y como deriva de las ecuaciones, todos estos efectos dependen inversamente de la distancia entre electrón a emitir y el núcleo, esto implica que el desplazamiento químico es mayor para los electrones internos (r menor) que para los niveles energéticos de valencia (r mayor). Los cambios en la energía de ligadura (BE) disminuyen según se desciende en la Tabla Periódica debido al aumento del radio atómico, y puede aumentar en las series de transición debido a que, en principio, el radio disminuye ligeramente cuando aumenta el número atómico.

La espectroscopia fotoeléctrica de rayos X (XPS) es una técnica que permite estudiar la superficie puesto que si bien la radiación de rayos X penetra en la materia del orden de 1-10 μm , el recorrido libre medio de los fotoelectrones es muy pequeño, entre 0,5 y 4 nm. Por lo tanto, los electrones que provienen de la muestra proceden exclusivamente de las capas atómicas más superficiales, de tal forma que la técnica proporciona información química de las primeras 5-10 capas superficiales del sólido.

Esta técnica experimental permite la realización de medidas cuantitativas de la cantidad de elementos presentes en la superficie, ya que existe una relación entre el área de los picos fotoeléctricos y la cantidad presente de cada uno de los elementos analizados [11].

La determinación cuantitativa de los elementos en superficie se obtuvo a partir de la expresión:

$$\frac{M_1}{M_2} = \frac{\left[\frac{I_1}{f_1} \right]}{\left[\frac{I_2}{f_2} \right]}$$

donde I_i es el área del pico y f_i es el factor de sensibilidad correspondiente, que depende de varios factores del elemento como radio iónico y orbital de salida del electrón, así como una serie de factores del instrumento, como su geometría y flujo de rayos X [12].

4.3.2 Equipo y Metodología

El equipo utilizado (Figura 10) es un espectrómetro VG ESCALAB 200R fabricado por VG Scientific Ltd, provisto de un analizador de electrones semiesférico y una fuente de emisión de rayos X de doble ánodo Mg ($K\alpha = 1253,6$ eV)/Al ($K\alpha = 1486,6$ eV) que opera a 12 kV y 10 mA y a una presión de trabajo en la cámara de análisis inferior a 5×10^{-9} mbar. Los catalizadores, en forma de polvo, se colocan en un portamuestras de acero inoxidable 316, en un hueco con forma de cilindro (8 mm de diámetro y 1 mm de altura), y se somete a una presión aproximada de $0,5 \times 10^7$ Kg/m² mediante un disco de teflón o polietileno a fin de proporcionar una superficie

plana y homogénea, que permite la obtención de una mejor relación señal/ruido, al mismo tiempo que se evita el arrastre del material en la etapa de desgasificación. En el paso siguiente, el portamuestras se introduce en la cámara de pretratamiento, donde la muestra se desgasifica hasta alcanzar un vacío próximo a 1×10^{-6} mbar y por último se transfiere a la cámara de análisis.

El registro de espectros se realiza durante 20-90 min con un paso de energía de 20 eV, condiciones típicas de alta resolución. Se acumulan espectros hasta conseguir una buena señal/ruido, dependiendo de las intensidades de los picos. Como consecuencia de la acumulación de cargas positivas durante la adquisición de los espectros, se utilizó como patrón interno el pico C1s para el cálculo de los desplazamientos de los picos por el efecto de carga. Empleando este método de medida de la energía de ligadura se pueden determinar con un error ± 0.2 eV.

En algunos casos el pico XPS se resuelve en varias componentes. Cada componente se ajusta a la curva experimental, con una mezcla de curvas lorentzianas y gaussianas en proporciones variables mediante el programa informático XPSPEAK 4.0 de tratamiento de espectros.

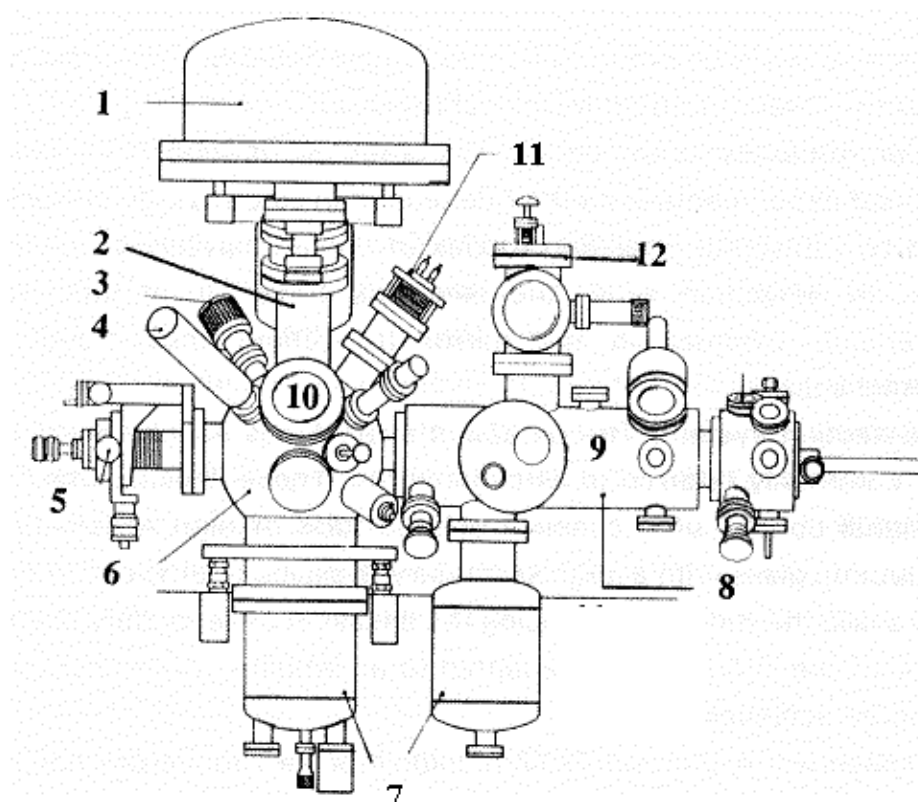


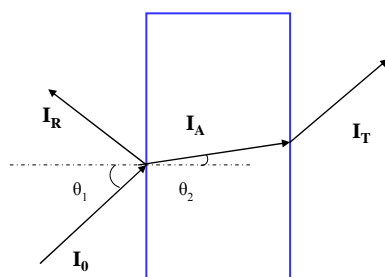
Figura 10: Equipo de Espectroscopia Fotoeléctrica de Rayos X. 1.-Analizador semiesférico. 2.-Lentes de electrones. 3.-Cámara de TV. 4.-Cañón de rayos X. 5.-Manipulador de la muestra. 6.-Cámara de análisis. 7.- Sistema de alto vacío. 8.-Cámara de pretratamiento. 9.-Ventana de la cámara de pretratamiento. 10.-Ventana de la cámara de análisis. 11.- Sistemas de calefacción. 12.-Evaporador de metales

4.4 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR)

4.4.1 Técnicas espectroscópicas

Las técnicas espectroscópicas moleculares se basan en la interacción entre la radiación electromagnética y la materia. Dependiendo de la región del espectro en la que se trabaje, y por tanto de la energía de la radiación utilizada (caracterizada por su longitud o número de onda), esta interacción es de diferente naturaleza: excitación de electrones, vibraciones moleculares y rotaciones moleculares.

Cuando la radiación incide en la muestra, esta puede sufrir diferentes fenómenos: absorción, transmisión y reflexión (Figura 11). La intensidad de la luz transmitida a través de la muestra I_T es menor que la intensidad incidente I_0 . Una parte de esta intensidad incidente se refleja I_R , mientras que otra parte se absorbe por la muestra sólida I_A .



$$I_0 = I_A + I_R + I_T$$

Figura 11: Fenómenos de absorción, transmisión y reflexión

La medida más común es la que se basa en la absorción o la intensidad transmitida, aunque también se han desarrollado técnicas espectroscópicas basadas

en el fenómeno de reflexión como son la reflectancia total atenuada y la reflectancia difusa.

El espectro por transmisión a través de una muestra determina I_A , ya que esta pérdida en la intensidad luminosa incidente esta relacionada con la concentración de la muestra. La transmitancia (T), se calcula como la fracción de radiación (I_T/I_0) transmitida a través de la muestra. La intensidad de absorción de la luz, absorbancia (A), se calcula como:

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I_T}$$

La representación de la transmitancia o de la absorbancia como una función de la longitud de onda (λ) o del número de onda (ν) es lo que conforma el espectro de la muestra. La relación que existe entre la concentración y la absorbancia esta descrita por la ley de Lambert Beer:

$$A = c l \epsilon$$

La absorción de la radiación por parte de la muestra es proporcional a la longitud del recorrido óptico (l), a la concentración de la solución (c) y a una constante proporcional específica de cada muestra (ϵ), denominada absortividad molar. Esta ley lineal se cumple únicamente para disoluciones diluidas ($c \leq 0.1$ M). A concentraciones más elevadas se pueden producir desviaciones de la linealidad al variar ϵ como consecuencia de cambios en el índice de refracción de la disolución. Otras desviaciones de la linealidad tienen su origen en la propia instrumentación: presencia de luz reflejada y dispersa, luz no estrictamente monocromática o detectores de respuesta no lineal.

4.4.2 Espectroscopía Infrarroja

El espectro infrarrojo se origina por la absorción de fotones con energía correspondiente a la región del infrarrojo, que se corresponde con transiciones entre niveles vibracionales y/o rotacionales en una molécula en el estado electrónico fundamental. La característica principal de la espectroscopia IR es que permite identificar especies químicas a través de la determinación de la posición (número de ondas) a la que los distintos grupos funcionales presentan bandas de absorción en el espectro IR. Además la intensidad de estas bandas puede utilizarse para determinar la concentración de estas especies en la muestra. En esta Memoria se ha aplicado la espectroscopia FT-IR, para identificar los grupos hidroxilo de las sílices y particularmente para seguir el anclaje de los diferentes precursores a la superficie de la sílice (enlaces S=O a $1350\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$).

4.4.3 Equipo y Metodología

Para la obtención de los espectros de infrarrojo se empleó un espectrómetro NICOLET 510-FTIR en un rango espectral de $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$. Este equipo está dotado de un detector DTGS, ventana de bromuro potásico y una velocidad espacial del espejo móvil del interferómetro de $0,32\text{ cm/s}$. En todos los casos las medidas se realizaron con una resolución de 4 cm^{-1} , y se efectuó un mínimo de 100 acumulaciones por espectro. En todos los casos, el espectro infrarrojo neto de los catalizadores se obtuvo restando el espectro total del espectro de la celda.

Las muestras se diluyen en bromuro potásico y se prensan a 10^4 Kg/cm^2 durante 4 minutos. Las pastillas que se obtienen presentan una distribución uniforme, de menos de 1 mm de espesor. Esta pastilla se coloca perpendicularmente al haz de luz IR, y el espectro se registra a partir de la radiación transmitida.

4.5 Análisis Termogravimétrico (TGA)

4.5.1 Fundamento teórico

El término análisis térmico engloba una serie de técnicas en las que un parámetro físico se mide de manera continua a lo largo de un experimento mientras se somete a la muestra a una variación controlada de la temperatura. La termogravimetría es la técnica en la que la variable física a estudiar es el peso de la muestra. En el análisis termogravimétrico se registra continuamente la masa de la muestra, colocada en una atmósfera controlada, en función de la temperatura o del tiempo, cuando se varía la temperatura de la muestra (normalmente de forma lineal con el tiempo). La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma.

4.5.2 Equipo y Metodología

Los análisis termogravimétricos se realizaron en un equipo Analizador Termo Gravimétrico Mettler Toledo TGA/SDTA 851. Los experimentos se realizan utilizando nitrógeno como gas de arranque, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y en un intervalo de temperaturas entre 220 y 500 °C.

5 Actividad catalítica

Las medidas de actividad catalítica, se realizaron en un sistema de reacción tipo tanque agitado, que permite trabajar hasta una presión de 130 bar con catalizador en suspensión en una fase líquida (Figura 12).

Este sistema consta de tres partes bien diferenciadas: (a), sistema de alimentación y regulación de gases; (b) zona de reacción, y (c) análisis de los efluentes del reactor.

- a) El sistema de alimentación y regulación de gases (nitrógeno, oxígeno e hidrógeno) se realiza a través de cilindros de alta presión. Los caudales de entrada al reactor se ajustan mediante controladores de flujo másico (MFC). Cada línea de gas lleva su correspondiente válvula antiretorno.
- b) La zona de reacción consta de un reactor de tanque agitado. El reactor consiste, básicamente, en un vaso de acero inoxidable de 300 cm³ de capacidad nominal. Los gases se alimentan mediante un tubo sumergido en el líquido que consta de unos orificios muy finos (aprox. 0.5 mm) para que se formen burbujas de gas de pequeño diámetro. El reactor está equipado con un agitador magnético, tipo Magnedrive, con una velocidad máxima de agitación de 3000 rpm. El sistema de agitación tiene una pala especial (TURBIMIX) para maximizar la mezcla entre los gases y el líquido. El cierre de la cabeza del autoclave con el vaso de reacción se consigue mediante juntas tóricas de vitón. La medida de temperatura se realizó mediante un termopar tipo K que se introduce en el autoclave, dentro de una vaina de protección de acero inoxidable, lo que permite medir la temperatura en el interior del tanque. La regulación de la temperatura de reacción se realiza mediante un controlador de temperatura de doble salida que actúa sobre un horno eléctrico cilíndrico, y una válvula que permite el paso de líquido refrigerante a un serpentín de acero inoxidable de 1/8" sumergido en el medio de reacción. La salida de los gases se realiza por una boca del autoclave a través de un tubo de acero inoxidable de 1/8". La presión en el interior del reactor se mide con un transductor de presión electrónico y se

controla mediante un controlador que actúa sobre una válvula micrométrica unida a servomotor eléctrico. Así mismo, el reactor dispone de sistema de seguridad de sobre presión que consiste en un disco de ruptura (138 bar) con escape conducido.

- c) El análisis de los efluentes del reactor. Se realiza el análisis tanto de las muestras líquidas como de las gaseosas. El análisis de las muestras líquidas permite determinar la concentración de peróxido de hidrógeno obtenido. El peróxido de hidrógeno se valora con permanganato potásico (5.1) y la concentración de hidrógeno consumido en el transcurso de la reacción (5.3) se determina mediante cromatografía de gases.

El procedimiento de reacción empleado es el siguiente. Como el sistema de reacción es trifásico, en primer lugar, se adiciona al interior del vaso de acero inoxidable, el sólido (catalizador de resina o sílice) y el disolvente a utilizar. El vaso se cierra y posteriormente el sistema se presuriza con nitrógeno, a la presión de trabajo. Después la mezcla se calienta a la temperatura a la que se va a llevar a cabo la reacción, bajo agitación suave. Una vez que la presión y la temperatura son estables, se toma muestra (muestra 0 que sirve para determinar el contenido de agua inicial) y se para la agitación. A continuación se introducen los dos gases reactantes, oxígeno e hidrógeno. Con la agitación parada se va comprobando la concentración de gases a la salida del reactor hasta que coincida con la de alimentación. A continuación se inicia la agitación (1500 rpm) y, por lo tanto, la reacción. Se toma muestra líquida a los 15, 30, 60 y 120 minutos de reacción y muestra gaseosa cada 2 minutos.

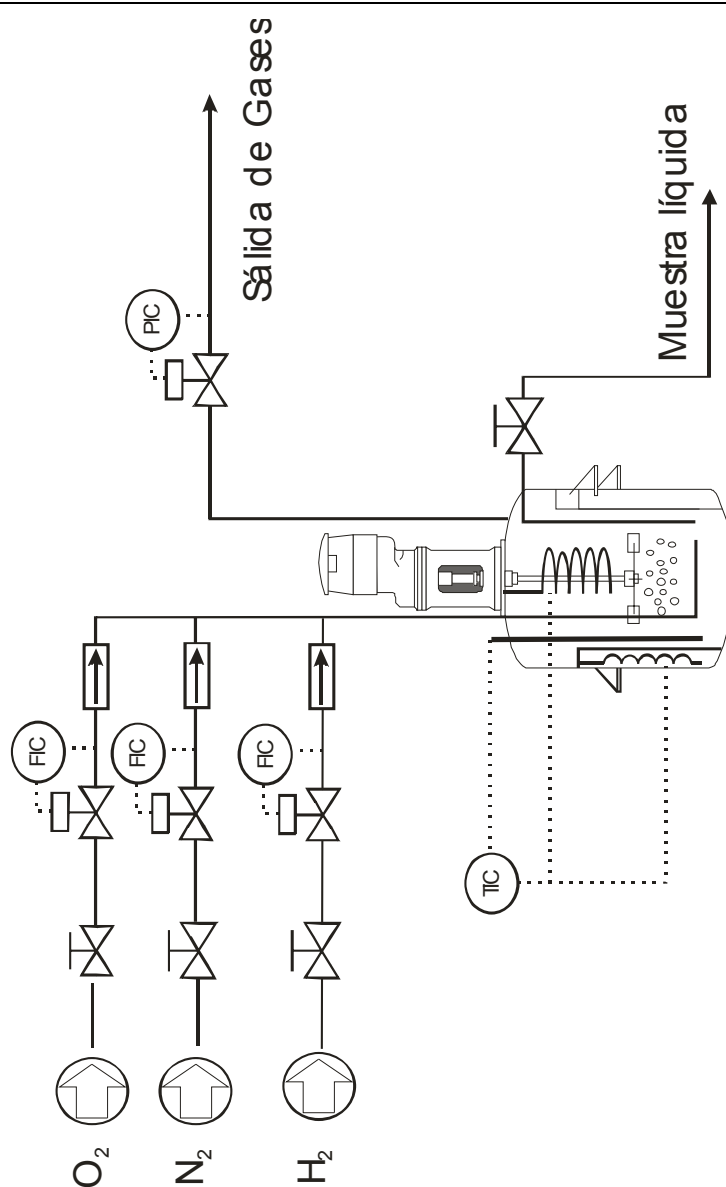
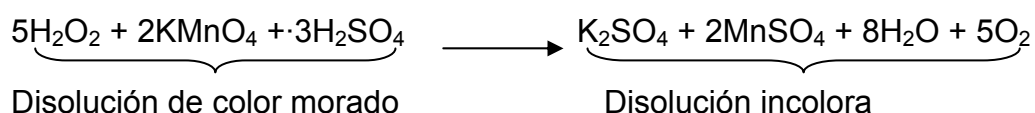


Figura 12 Esquema del sistema de reacción utilizado en la síntesis directa de peróxido de hidrógeno

5.1 Análisis de la concentración de peróxido de hidrógeno

La concentración de peróxido de hidrógeno se determinó por valoración con permanganato potásico. Esta valoración se basa en la reducción del permanganato potásico con peróxido de hidrógeno en ácido sulfúrico. Este método de valoración se puede emplear para disoluciones de peróxido de hidrógeno entre el 0,25 y el 70%.



El porcentaje de peróxido de hidrógeno en la muestra se calcula mediante la expresión:

$$\%[\text{H}_2\text{O}_2]_f = \frac{V \cdot N \cdot 5/2 \cdot \text{PM}_{\text{H}_2\text{O}_2}}{m_{\text{muestra}} \cdot 1000} \cdot 100$$

V = Volumen en ml de KMnO_4 necesarios para valorar la muestra

N KMnO_4 = Normalidad de la disolución de KMnO_4 (0.1N)

PM H_2O_2 = Peso molecular del H_2O_2 (34.0 g/mol)

m_{muestra} = Masa en gramos de la muestra

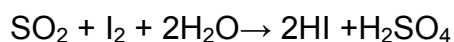
5.2 Análisis de la concentración de agua

Como consecuencia de la reacción directa entre el hidrógeno y el oxígeno se produce tanto peróxido de hidrógeno como agua. Por esta razón, es esencial determinar la cantidad de agua producida. La relación entre las dos cantidades es

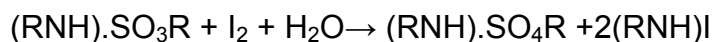
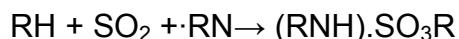
una medida de la selectividad. La determinación de la cantidad de agua producida se realiza mediante la valoración Karl Fisher.

5.2.1 Fundamento teórico

La reacción de Karl Fischer esta basada en la reacción de Bunsen [13]:



Karl Fischer empleó piridina para la neutralización de los ácidos que se formaban HI y H_2SO_4 y así desplazar el equilibrio de la reacción hacía la derecha. Scholz [14] desarrolló en 1984 reactivos Karl Fischer libres de piridina [15], con imidazol como base. Estos reactivos no sólo sustituyen a la piridina, que es tóxica, sino que posibilitan una valoración más rápida y exacta, ya que el rango de pH que se logra con el imidazol, es más adecuado para la reacción que el obtenido con la piridina. Las investigaciones sobre la estequiometría demuestran también que el metanol puede sustituirse por otro alcohol, por ejemplo, etanol, isopropanol... que mejoran la estabilidad del reactivo [15]. En base a estos conocimientos se formuló la ecuación de la reacción Karl Fisher como:



Aunque el esquema preciso de reacción no se conoce en detalle, las últimas investigaciones sugieren que las moléculas oxidantes no son I_2 o RN I_2 , sino que en un solvente polar el I_2 se transforma en parte en I^- y RNI^+ desproporcionado y el RNI^+ es el que reacciona.

5.2.2 Equipo y Metodología.

Las medidas de concentración de agua se realizaron en un sistema de valoración Karl Fischer, modelo DL31, cuyas características fundamentales se resumen a continuación:

- Cabeza de valoración muy hermética: deriva $<2\mu\text{g}/\text{min}$
- Resolución de la bureta 10000 pasos
- Entradas y salidas TTL para el control de bombas, válvulas y agitadores
- Un concepto de menú en forma de diálogo por medio de un visor de 6 líneas y teclas de funciones- mandos para facilitar la comunicación con el valorador
- La nueva regulación Karl-Fischer “Fuzzy-Logic” para la determinación rápida y exacta del agua
- Lista de reactivos con número de lote, concentración actual, fecha de la última determinación de la concentración y fecha de caducidad para 20 reactivos diferentes

En las valoraciones Karl Fischer se usa una indicación bivoltamétrica. Se somete un electrodo de doble punta de platino a una corriente eléctrica constante, la corriente de polarización “ I_{pol} ”. Mientras el yodo adicionado reacciona con el agua de la muestra, no queda yodo libre en la disolución. Para mantener la corriente de polarización del electrodo constante, se necesita una tensión muy alta. Cuando todo el agua ha reaccionado con el yodo, y queda yodo libre en la disolución, este exceso de yodo se transporta a los electrodos. Como la disolución se hace conductora por el yodo libre, la tensión se reduce para mantener constante la corriente de polarización.

La reducción del valor de la tensión a un cierto valor permite determinar el punto final de la valoración.

En resumen, la valoración Karl Fischer termina cuando se detecta yodo libre. Es decir, el punto final se alcanza cuando el potencial del electrodo de platino de doble punta, baja a un cierto valor. Este valor depende, en primer lugar, de la corriente de polarización y también del tipo de electrodo y del solvente utilizado.

5.3 Análisis de los productos por cromatografía en fase gas

La mezcla de reacción se analizó por cromatografía en fase gaseosa, mediante un micro cromatógrafo de gases VARIAN CP-4800 equipado con dos módulos. En el módulo 1 se dispone de un tamiz molecular de 4 Å, 0,10 mm de diámetro y 10 m de longitud, que permite separar N₂, O₂, H₂ y CO utilizando argón como gas portador. Para la detección y cuantificación de los productos se emplea un detector μ -TCD. Para evitar la entrada en la columna analítica del resto de productos, especialmente agua y metanol, se dispone de una precolumna PLOT-Q. El módulo 2 dispone de una columna PLOT-Q, 0,10 mm de diámetro y 10 m longitud, que permite determinar subproductos de reacción, tales como agua, metanol, dimetileter, formaldehído, CO₂... Se utiliza He como gas portador y para la detección y cuantificación de los productos se emplea un detector μ -TCD.

6 Bibliografía

1. Dijs, I. J.; van Ochten, H. L. F.; van Walree, C. A.; Geus, J. W.; Jenneskens, L. W. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2002**, 188, 200.
2. VanRhijn, M.; DeVos, D. E.; Sels, B. F.; Bossaert, W. D.; Jacobs, P. A. *Chem. Commun.* **1998**, 317.
3. Bossaert, W. D.; DeVos, D. E.; VanRhijn, W. M.; Bullen, J.; Grobet, P. J.; Jacobs, P. A. *J. Catal.* **1999**, 182, 156.
4. Badley, R. D.; Ford, W. T. *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 5437
5. Cano-Serrano, E.; Campos-Martin, J. M.; Fierro, J. L. G. *Chem. Commun.*, **2003**, 246.
6. Wilson, K.; Lee, A. F.; Macquarrie, D. J.; Clark, J. H. *Appl. Catal. A: Genl* **2002**, 228, 1273.
7. I.T. Horvath, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 641-650.
8. Montaser, A. Y Golightly, D. W., *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry*, 2nd Ed., VCH Publishers, Inc., New York, **1992**.
9. Brunauer, S., Emmett, P. H. Y Teller, E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, 60, 309.
10. Rouquerol, J., Avnir, D., Firbridge, C. W., Everett, D. H., Haynes, J. H., Pernicone, N., Ramsay, J. D. F., Sing, K. S. W. Y Unger, K. K., *Pure Appl. Chem.*, **1994**, 66, 478.

-
11. Wagner, C. D., Davis, L. E., Zeller, M. V., Taylor, J. A., Raymond, L. H. Y Gale, L. H., *Surf. Interface Anal.*, **1981** 3, 211.
 12. Deo, G., Wachs, I. E. Y Haber, J., *Criti. Rev. Surf. Chem.*, **1994**, 4, 141.
 13. Bunsen, R.W., *Liebigs Ann. Chem.* **1853**, 86, 265.
 14. Scholz, E., *Fres. Z. Anal. Chem.*, **1980** 303, 203-207.
 15. Fischer, K., *Angew, Chem.* **1935** 48, 394-396.

III. Catalizadores de Pd-resinas de intercambio iónico

1	Antecedentes	1
2	Estudio de las variables de reacción	3
	2.1. Efecto de la presión	4
	2.2. Efecto de la temperatura de reacción	4
	2.3. Efecto de la relación HBr/Pd	6
	2.4. Efecto de la matriz empleada en la preparación del catalizador.....	9
	2.5. Efecto de la concentración de hidrógeno a la entrada del reactor	13
	2.6. Efecto de la concentración de oxígeno a la entrada del reactor.....	15
	2.7. Efecto de la presencia de agua en el disolvente.....	18
3	Modificación de los catalizadores de resinas de intercambio iónico	21
4	Catalizador comercial de resina.....	25
5	Uso de diferentes matrices comerciales	34
6	Bibliografía.....	38

1 Antecedentes

El proceso de obtención de peróxido de hidrógeno por reacción directa entre el hidrógeno y el oxígeno es un proceso conocido desde 1914 [1], pero debido a una serie de problemas técnicos no se ha podido desarrollar un proceso a nivel industrial. Los factores más importantes que dificultan la implantación de la síntesis directa de peróxido de hidrógeno a escala industrial son:

- i. Límites amplios de inflamabilidad de las mezclas gaseosas H_2/O_2 [2]
- ii. Utilización de disoluciones muy ácidas que pueden disolver el paladio y empleo de equipos especiales ante la posible existencia de corrosión [3]
- iii. Bajo rendimiento y selectividad hacia peróxido de hidrógeno

Sin embargo, estos inconvenientes se han podido superar en estudios recientes aparecidos en la bibliografía, donde se describe un método en el que, trabajando con un metal del grupo VIII soportado sobre carbón activo funcionalizado con grupos sulfónicos [4], no sólo se obtiene peróxido de hidrógeno por reacción directa entre el hidrógeno y el oxígeno, sino que además: (i), se trabaja fuera de los límites de inflamabilidad; (ii), no se utilizan disoluciones ácidas, por lo que no es necesario el empleo de equipos especiales; y (iii), se obtienen elevados rendimientos y selectividades hacia peróxido de hidrógeno.

Este modo de operar abre una oportunidad para el desarrollo de un proceso de síntesis directa de peróxido de hidrógeno a escala industrial.

A partir de esta información, se decidió preparar una serie de catalizadores de paladio soportado en resinas de intercambio iónico sustituidas con grupos sulfónicos suministradas por la compañía Lewatit

(Bayer). Con este tipo de catalizadores se puede trabajar con disoluciones que no contienen ácidos, puesto que de esta manera, la acidez estaría en el catalizador y no en el medio de reacción [4-8]. Estas resinas se basan en copolímeros de estireno y divinilbenceno funcionalizados con grupos sulfónicos.

Un esquema de la estructura de las resinas se muestra en la Figura 1

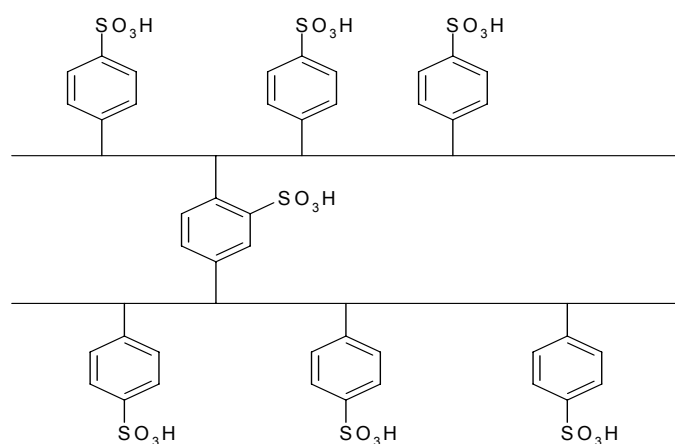


Figura 1 Esquema simplificado de una resina polimérica funcionalizada con grupos sulfónicos

La compañía Lewatit suministró dos muestras de estas resinas; K2621 y K2641. Se trata de dos resinas de carácter mesoporoso cuyas características se resumen en Tabla 1. Ambas resinas son iguales, únicamente se diferencian en que la resina K2621 es la original obtenida en el proceso de fabricación y tiene entre 50 y 60 % en peso de agua, mientras que la resina K2641 se ha sometido a un proceso de secado y presenta un porcentaje en agua muchísimo más bajo; del orden del 2 % en peso.

Tabla 1 Características de las resinas Lewatit (Bayer)

Matriz	Capacidad de intercambio (mol/l)	Diámetro de poro (nm)	Volumen de poro (ml/g)	Superficie BET (m ² /g)	T máxima de trabajo (°C)
K2621	1,4	70	0,6	40	120
K2641	4,8	70	0,3	35	120

Estas resinas son productos industriales que contienen algunas impurezas. Por esta razón, en primer lugar se procede al lavado y acondicionamiento con disolventes orgánicos como puede ser la acetona o alcoholes. Siguiendo las instrucciones del fabricante se decide acondicionar estas resinas empleando acetona. Una vez acondicionadas, se utilizan como soportes de los catalizadores según se describe en el Capítulo II (métodos experimentales).

2 Estudio de las variables de reacción

Una vez seleccionado el tipo de catalizadores se inició el estudio de las variables de reacción en la síntesis directa de peróxido de hidrógeno. Para este fin, se inició el estudio con el catalizador EG-1. Las variables a estudiar fueron las siguientes:

1. Efecto de la presión
2. Efecto de la temperatura
3. Efecto de la relación HBr/Pd
4. Efecto de la matriz empleada en la preparación del catalizador

5. Efecto de la concentración de hidrógeno a la entrada del reactor
6. Efecto de la concentración de oxígeno a la entrada del reactor
7. Efecto de la presencia de agua junto con el disolvente

2.1. Efecto de la presión

La reacción con la que se pretende trabajar para obtener peróxido de hidrógeno, por reacción directa entre el hidrógeno y el oxígeno, es una reacción gas-líquido-sólido por lo que uno de los parámetros que va a influir en la velocidad de reacción es la presión parcial de los gases, que a su vez es función de la composición de los gases de reacción y de la presión total del sistema. La presión afecta directamente a la solubilidad de los gases en el medio de reacción. A presión más elevada, mayor solubilidad, lo que favorece un mayor aprovechamiento del hidrógeno alimentado y aumenta la productividad. En esta investigación se decide trabajar a 9.5 MPa (95 bar) de presión puesto que se obtiene una elevada solubilidad de los gases en el medio de reacción. La operación a presiones más elevadas presenta serios problemas para la aplicación de esta reacción desde el punto de vista industrial, puesto que encarecería de forma notable la inversión en equipamiento.

2.2. Efecto de la temperatura de reacción

Una de las variables claves en el estudio de la producción de peróxido de hidrógeno por reacción directa entre hidrógeno y oxígeno, es la temperatura. La temperatura esta relacionada con la solubilidad de los gases en el medio de reacción, de forma que la solubilidad del O_2 y del N_2 disminuirá al aumentar la temperatura, mientras que la solubilidad del H_2 aumentará cuando lo hace la temperatura.

Por otra parte, la temperatura de trabajo es una variable fundamental desde el punto de vista cinético puesto que la velocidad de reacción aumenta conforme lo hace la temperatura. Se debe tener en cuenta que también hay algunos factores negativos del aumento de la temperatura sobre los valores de selectividad ya que se pueden ver favorecidas reacciones secundarias no deseadas, por lo que las primeras pruebas de reacción se han realizado a la temperatura de 20 °C. Las condiciones de reacción, bajo las cuales se han llevado a cabo estos experimentos son:

- 0,8 g de catalizador EG-1
- 6 ppm de promotor HBr
- 9.5 MPa de presión
- 1500 rpm
- 150 g de una mezcla Metanol:Agua (96:4)
- 2500 mln/min de flujo total ($H_2:O_2:N_2$) (2,2 %:47,8 %:50 %)

A la temperatura de 20 °C, la concentración de peróxido de hidrógeno observada, después de 120 minutos de reacción, es de 1,7 % en peso. Al observarse un rendimiento bajo hacía peróxido de hidrógeno, se opta, de nuevo, por realizar la reacción a la temperatura de 30 °C. A esta temperatura se obtiene 2,3 % en peso de peróxido de hidrógeno después del mismo tiempo de reacción. La mejora observada en el rendimiento, sugiere realizar un experimento más pero a la temperatura de 40 °C. A esta temperatura se obtiene 4,1 % en peso de peróxido de hidrógeno con un consumo muy elevado de hidrógeno, próximo a 90 %.

Los resultados indican que se produce un aumento muy notable del rendimiento a peróxido de hidrógeno con la temperatura, y especialmente al

aumentar de 30 a 40 °C (Figura 2). No se aumentó la temperatura, debido a que a la temperatura de 40 °C la conversión de hidrógeno resultó muy elevada ($\approx 90\%$) y, por lo tanto, un incremento de la temperatura de reacción no se reflejaría en el rendimiento a peróxido de hidrógeno, que estaría limitado por el hidrógeno alimentado al reactor.

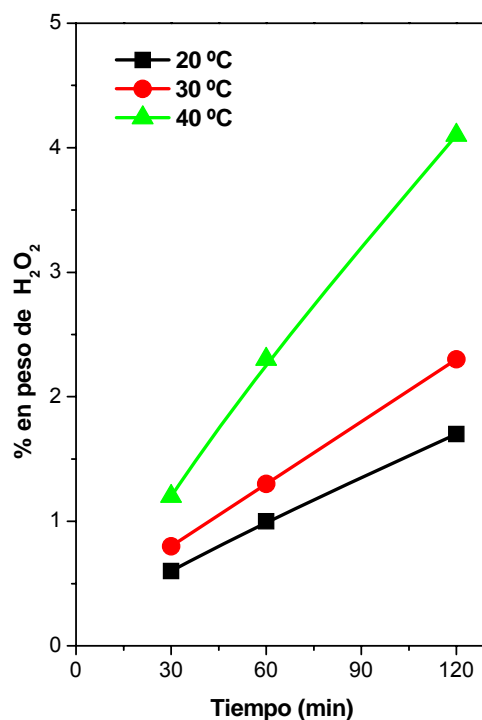


Figura 2 Variación de la concentración de peróxido de hidrógeno con la temperatura para el catalizador EG-1

2.3. Efecto de la relación HBr/Pd

La reacción directa entre el hidrógeno y el oxígeno para dar peróxido de hidrógeno es un sistema sencillo y limpio, que produce agua como único subproducto. Sin embargo, el sistema de reacciones en el que participan

estos compuestos es bastante complicado. Entre las reacciones a tener en cuenta están:

1. Formación del peróxido de hidrógeno
2. Reacción de formación de agua
3. Reacción de descomposición del peróxido de hidrógeno formado
4. Reacción de reducción del peróxido de hidrógeno

Un esquema del sistema de reacciones que pueden darse se indica en la Figura 3 [9].

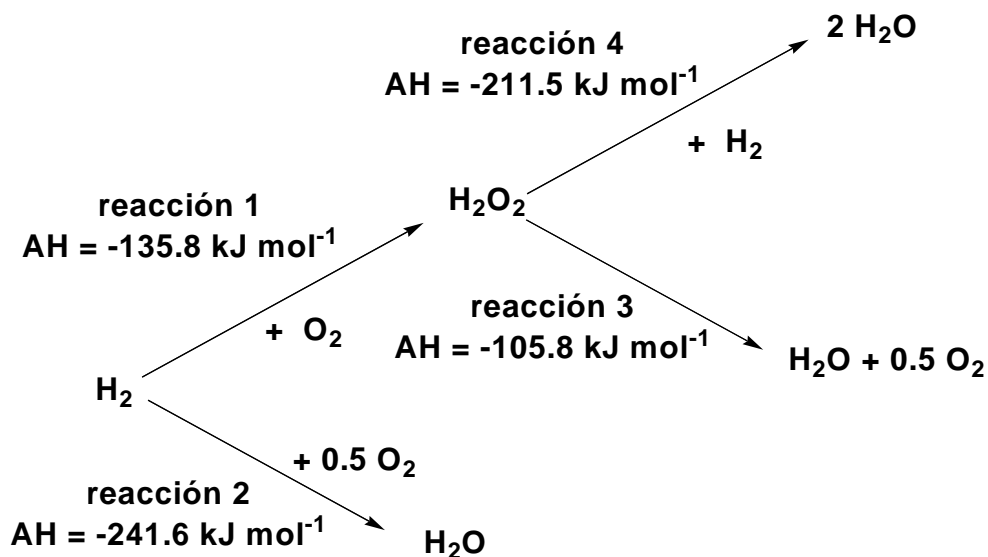


Figura 3 Reacciones involucradas en la producción directa de peróxido de hidrógeno

Cada una de estas reacciones se verá favorecida dependiendo del catalizador usado, los promotores y las condiciones de reacción. En este trabajo, se ha empleado como promotor un haluro de hidrógeno: el HBr [10-12]. Se sabe que los haluros actúan “envenenando” parcialmente el centro activo del catalizador [3,10], evitando, en la medida de lo posible, la producción de agua e incrementando la selectividad hacia peróxido de hidrógeno. Para que esto sea posible se tiene que encontrar la relación óptima HBr/Pd ya que, de lo contrario, entrarían en juego reacciones secundarias no deseadas.

Empleando 0,8 g de catalizador EG-1 y 6 ppm de promotor, bajo las condiciones de reacción que se han mencionado anteriormente, se obtiene 4,1 % en peso de peróxido de hidrógeno. A continuación se realizó una medida de actividad empleando la misma cantidad de catalizador pero doble cantidad de promotor que el que se había utilizado en el experimento anterior, es decir 0,8 g de catalizador y 12 ppm de HBr. En este experimento el rendimiento hacia peróxido de hidrógeno se incrementa ligeramente 4,9 vs. 4,1 % en peso, obteniendo una selectividad del hidrógeno del 72 % frente al 52 % del experimento anterior. Adicionalmente, se realiza un experimento aumentando al doble la cantidad de catalizador y aumentando en la misma proporción la cantidad de promotor, es decir 1,6 g y 24 ppm de HBr. El rendimiento hacia peróxido de hidrógeno aumenta a 5,3% vs. 4,9 % en peso y también se produce un aumento en la selectividad a peróxido de hidrógeno del 76 % frente al 72 %. A pesar del aumento de la cantidad de catalizador, el aumento del rendimiento a peróxido de hidrógeno no fue muy elevado.

Como se observa, más claramente, en la Figura 4, parece que existe una relación óptima HBr/Pd con la que se obtiene un mejor comportamiento del catalizador EG-1 en reacción. La relación óptima HBr/Pd encontrada es de 0,150, que es la correspondiente a 1,6 g de catalizador y 24 ppm de HBr.

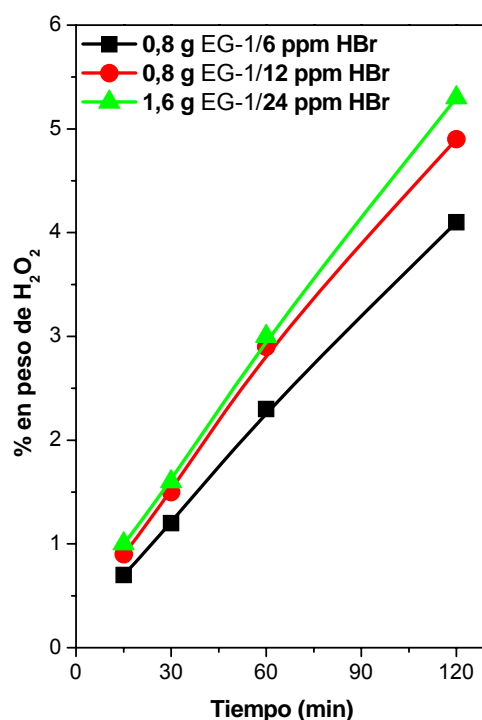


Figura 4 Variación de la concentración de peróxido de hidrógeno, en función de la cantidad de promotor (HBr) incorporado al catalizador EG-1

2.4. Efecto de la matriz empleada en la preparación del catalizador

Como ya se ha comentado en apartados anteriores, en la preparación de los catalizadores EG-1 y EG-2 se han empleado dos matrices diferentes suministradas por Lewatit (Bayer). La matriz K2621 se ha empleado para la preparación del catalizador EG-1 y la K2641 para la preparación del catalizador EG-2. Las dos resinas anteriores son idénticas y se suministran embebidas en agua, pero la K2641 presenta un porcentaje de agua menor que la K2621 (esta prácticamente seca).

Bajo las condiciones de reacción que se indican a continuación, se evaluó la actividad de los catalizadores preparados con las diferentes matrices, para ver el efecto de las mismas:

- 1,6 g de catalizador
- 24 ppm de promotor HBr
- 40 °C
- 9.5 MPa de presión
- 1500 rpm
- 150 g de una mezcla Metanol:Agua (96:4)
- 2500 mln/min de flujo total ($H_2:O_2:N_2$) (2,2 %:47,8 %:50 %)

El catalizador EG-1, preparado con la matriz K2621, presentó un rendimiento hacía peróxido de hidrógeno, a los 120 minutos de reacción, de 5,3 % en peso y una selectividad de 76 %. El catalizador EG-2 preparado con la matriz K2641 (más seca) presentó un rendimiento hacía peróxido de hidrógeno a los 120 minutos de reacción, de 6,3 % en peso y una selectividad de 79 % (Figura 5).

Estos catalizadores se caracterizaron mediante XPS. Los espectros de los catalizadores en la región del $Pd3d$, presentan el desdoblamiento spin-orbita característico $Pd3d_{5/2}/Pd3d_{3/2}$ (Figura 6). Las conclusiones de las características químicas se deducen del pico más intenso que corresponde al $Pd3d_{5/2}$. Para este nivel se observa la presencia de dos picos que corresponden a dos especies distintas de paladio. El pico de energía de ligadura más elevada, situado a 338,0 eV, es típico del paladio interaccionando con grupos sulfónicos de la resina y el de energía de

ligadura mas baja, situado a 336,5 eV, corresponde al paladio en forma de óxido de paladio.

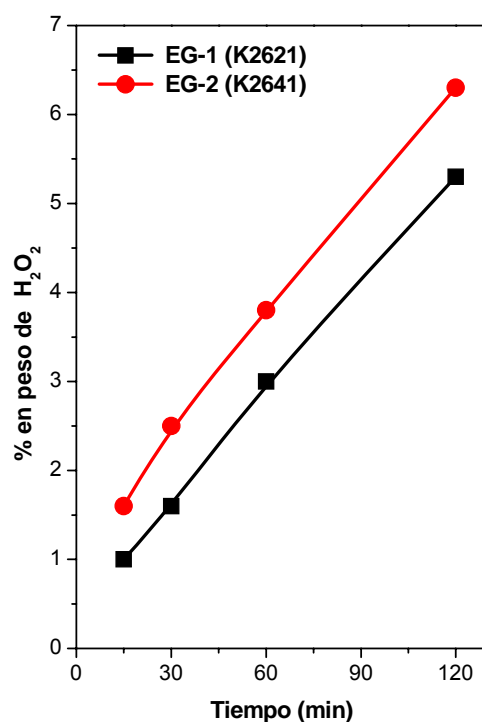


Figura 5 Variación de la concentración de peróxido de hidrógeno empleando diferentes matrices en la preparación del catalizador

El catalizador EG-2 que se preparó a partir de la matriz K2641 (matriz seca) presenta la mayor parte del paladio incorporado enlazado con los grupos sulfónicos de la resina, y una pequeña parte de ese paladio incorporado se encuentra en forma de PdO (Tabla 2). El catalizador EG-1, que se preparó a partir de la matriz K2621, presenta prácticamente la mitad

del paladio incorporado en forma de PdO y la otra mitad enlazado con los grupos sulfónicos de la resina (K2621) (Tabla 2).

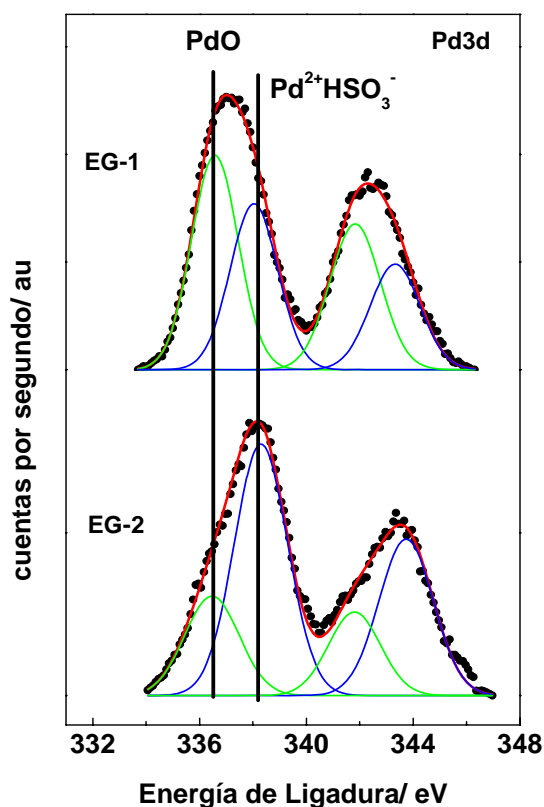


Figura 6 Espectros XPS de la región del Pd3d de los catalizadores preparados a partir de las matrices K2621 y K2641

Todos estos datos indican que es muy importante depositar las partículas de paladio en contacto con los grupos sulfónicos para que el rendimiento a peróxido de hidrógeno sea elevado [7]. La obtención de este tipo de especies se ve favorecida cuando la resina con que se prepara el catalizador está lo más seca posible. Sobre la base de estos resultados, se continua el estudio en profundidad con el catalizador EG-2 (K2641).

Tabla 2 Valores de energía de ligadura y relación atómica superficial determinada por XPS

Catalizador	Pd3d _{5/2}	Pd/S at
EG-2	336,5 (19)* 338,1 (81)	0.041
EG-1	336,.6 (56) 338,1 (44)	0.060

* En paréntesis se dan los porcentajes de cada componente.

2.5. Efecto de la concentración de hidrógeno a la entrada del reactor

La concentración de H₂ en el medio de reacción influye decisivamente en la velocidad de reacción. La regla general es que a mayor concentración de H₂ mayor es la velocidad de reacción, si bien se debe tener en cuenta que, un exceso de H₂ puede llegar a provocar una reducción de las especies Pd²⁺ y/o PdO a paladio metálico con la consiguiente caída de la selectividad hacia peróxido de hidrógeno. Este comportamiento se debe a que el paladio en forma metálica favorece las reacciones secundarias no deseadas tales como la descomposición del peróxido de hidrógeno formado y la hidrogenación del peróxido para formar agua como producto [14, 15].

Teniendo en cuenta que el H₂ es el reactivo limitante, interesa introducir el máximo caudal posible para aumentar la productividad. Este caudal máximo esta condicionado, por un lado, por la concentración máxima de H₂ en la mezcla de gases, cuyo límite será la concentración del límite inferior de inflamabilidad (4 %), y por otro lado, por el caudal de la corriente total de gases. Quizás el mayor problema para el estudio de la variación de

la concentración de hidrógeno sea la seguridad. Se sabe que las mezclas hidrógeno/oxígeno son explosivas en un elevado rango de concentraciones. [2]. Teniendo en cuenta estos riesgos, se había trabajado con un flujo total de 2500 mln/min y con concentraciones de gases de $H_2:O_2:N_2$ (2,2 %:46,4 %:51,4 %). Con este caudal, y trabajando bajo las condiciones de reacción que se han indicado en apartados anteriores, se obtuvo 6,3 % en peso de H_2O_2 a los 120 minutos de reacción y una selectividad del 79 %. Los datos de cromatografía revelan que se ha consumido el 92 % del hidrógeno introducido en el reactor, lo que da lugar a una concentración de hidrógeno a la salida del reactor muy baja. Teniendo en cuenta estos resultados, se opta por aumentar la concentración de hidrógeno a la entrada del reactor ($H_2:O_2:N_2$) (3,6 %:46,4 %:50 %) hasta un valor ligeramente menor que el límite de inflamabilidad (4 %), a sabiendas que la mayor parte del hidrógeno debe reaccionar lo que determina una concentración de hidrógeno a la salida mucho más baja.

Se observa que al aumentar la concentración del hidrógeno a la entrada del reactor, el rendimiento hacia peróxido de hidrógeno aumenta considerablemente: 9,6% vs. 6,3 % en peso (Figura 7). Sin embargo, la selectividad a peróxido de hidrógeno solo disminuye ligeramente 75% vs. 79 %. Los datos cromatográficos de este último experimento muestran un elevado consumo de $H_2 \approx 90$ %.

La menor selectividad en el experimento en el que se emplea mayor concentración de hidrógeno a la entrada del reactor, puede tener su origen en que se favorecen las reacciones secundarias de reducción del peróxido de hidrógeno, descomposición o hidrogenación del peróxido de hidrógeno, o bien dar lugar a una reducción del paladio a Pd^0 , el cual cataliza este tipo de reacciones cuando la concentración de hidrógeno gas en la fase líquida es elevada [14].

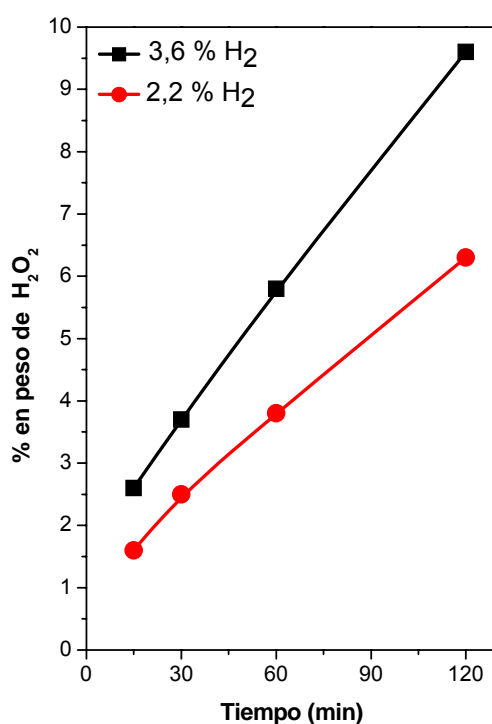


Figura 7 Variación de la concentración de peróxido de hidrógeno empleando diferentes concentraciones de hidrógeno a la entrada del reactor utilizando el catalizador EG-2

2.6. Efecto de la concentración de oxígeno a la entrada del reactor

Las condiciones de reacción empleadas hasta el momento implican que la concentración de oxígeno sea mucho más elevada que la dictada por la estequiometría, es decir el O₂ está en exceso, por lo que su concentración se mantiene en todo momento por encima de la del H₂. Por motivos técnicos y económicos una concentración óptima para la producción a escala industrial, es la obtenida cuando se introduce el oxígeno necesario con la composición estequiométrica del aire, es decir, la mezcla total de gases

tendría una composición en volumen ($\text{H}_2:\text{O}_2:\text{N}_2$) (4.0 %:20.2 %:75.8 %). Según datos experimentales publicados [16,17] para las mismas condiciones de presión y temperatura la solubilidad del O_2 es más de dos veces más elevada que la del H_2 , de modo que si la estequiometría de la reacción es mol a mol, el reactivo limitante es el H_2 . Por esta razón se podría disminuir la concentración de O_2 en la mezcla de reacción sin que se viese afectada la conversión. Sin embargo, hay que tener en cuenta que el Pd^{2+} se reduce muy fácilmente, y el disolvente empleado en reacción es metanol que tiene un carácter reductor frente al paladio oxidado. Para minimizar la reducción del paladio oxidado se requiere operar con una concentración de oxígeno muy por encima de la relación estequiométrica, tanto en la fase gaseosa como en disolución, y así evitar las reacciones secundarias catalizadas por paladio metálico que dan lugar a la formación del agua [14].

Partiendo de estas premisas, se estudió el efecto de la concentración de oxígeno a la entrada del reactor. Como se ha comentado en el apartado anterior, la concentración de gases a la entrada del reactor tiene un límite dictado por la seguridad de la operación [2]. Empleando las concentraciones ($\text{H}_2:\text{O}_2:\text{N}_2$) (3,6 %:46,4 %:50 %), se consigue un elevado consumo de hidrógeno lo que reduce, al menos en gran parte, los riesgos que conlleva el trabajar con un 3,6 % de H_2 a la entrada del reactor (la concentración del límite inferior de inflamabilidad es de 4 %). A continuación se fija la concentración de H_2 a la entrada del reactor y se modifica la de O_2 . Se estudiaron concentraciones de oxígeno a la entrada del reactor entre el 20 y el 60 % de oxígeno, mantenido las demás variables constantes. La variación en la concentración de oxígeno se compensó variando el caudal de nitrógeno.

- 1,6 g de catalizador EG-2
- 24 ppm de promotor HBr

-
- 40 °C
 - 9.5 MPa de presión
 - 1500 rpm
 - 150 g de una mezcla Metanol:Agua (96:4)
 - 2500 ml/min de flujo total

Se observa que al disminuir la concentración de oxígeno a la entrada del reactor disminuye la concentración de peróxido de hidrógeno en disolución (Figura 8). Este efecto es mucho más acusado al disminuir la concentración por debajo de 30 %. Sin embargo, el aumento de la concentración de oxígeno hasta 60 %, lleva asociada una caída en la producción de peróxido de hidrógeno con respecto al experimento de referencia (46,4 %), siendo incluso inferior a la que se obtiene con un 30 % de O₂, aunque ligeramente más elevados que cuando se emplea 20 % de O₂ a la entrada del reactor.

La interpretación de estos resultados requiere considerar dos efectos contrapuestos. Para concentraciones bajas de oxígeno, existe un exceso de especies reductoras: hidrógeno, metanol...en la superficie del catalizador. En estas condiciones se favorece la formación de especies de paladio reducidas que favorecen las reacciones secundarias de formación de agua [14]. Pero cuando la concentración de oxígeno es muy elevada se puede llegar a saturar la superficie del catalizador de especies de oxígeno adsorbidas e impedir el acceso de hidrógeno a los centros activos que es otro de los reactivos clave que se consume en la reacción.

Los resultados indican que existe una concentración de oxígeno y de hidrógeno óptima a la entrada del reactor que determina el mejor rendimiento del catalizador en reacción.

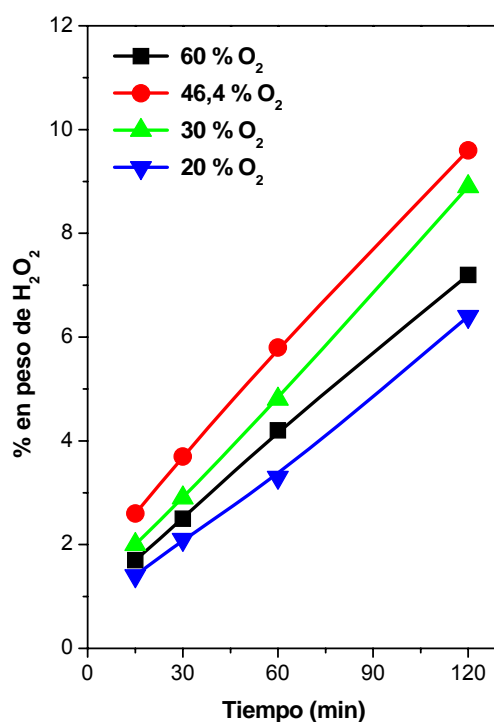


Figura 8 Variación de la concentración de peróxido de hidrógeno empleando diferentes concentraciones de oxígeno a la entrada del reactor (catalizador EG-2)

2.7. Efecto de la presencia de agua en el disolvente

En todas las reacciones anteriores se ha empleado una mezcla metanol:agua (96:4). Esto se debe a que el disolvente empleado en la reacción actúa transportando el peróxido de hidrógeno producido y, por lo tanto, en un proceso industrial se recicla continuamente. Además un

contenido de agua de 4 % en peso es un valor aceptable para separar el metanol del agua mediante destilación ya que, tal como muestra una evaluación técnica-económica, el coste de inversión y los consumos energéticos de la etapa de purificación están influenciados, en gran medida, por la concentración de agua que pueda permitirse en la corriente de metanol de recicló. Sin embargo, el agua es un producto de reacción y presenta una solubilidad del oxígeno y del hidrógeno muy diferente a la del metanol [17-20] por lo que se debe conocer como afecta la presencia de agua al rendimiento de la reacción, hacia peróxido de hidrógeno [21]. Con el objetivo de entender la influencia del agua en la reacción se utilizó metanol puro como disolvente de reacción [22], y los resultados se compararon con el experimento con 4 % de agua en el medio de reacción.

- 1,6 g de catalizador EG-2
- 24 ppm de promotor HBr
- 40 °C
- 9.5 MPa de presión
- 1500 rpm
- 150 g de metanol 100 %
- 2500 mln/min de flujo total ($H_2:O_2:N_2$) (3,6 %:46,4 %:50 %)

Tal como muestra la producción de peróxido de hidrógeno en la Figura 9, la presencia del agua no influye de forma negativa, incluso se obtienen valores más altos de rendimiento a cualquier tiempo de reacción. Si bien los valores de las pendientes de las curvas de concentración de H_2O_2 -tiempo permiten concluir, que el mejor comportamiento se obtiene cuando la reacción transcurre en ausencia de agua. Desde el punto de vista de la

selectividad hacía peróxido de hidrógeno, se observa que empleando 4 % en peso de agua se obtienen valores similares a los obtenidos cuando se trabaja en metanol puro: 75% vs. 76 %.

Así los resultados permiten concluir que se puede trabajar con 4% en peso de agua en oxidación de hidrógeno sin que se vean influenciados los valores de rendimiento de peróxido del proceso.

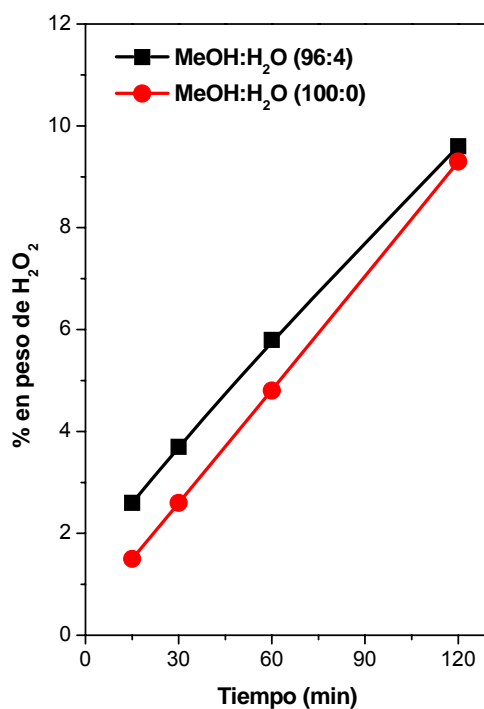


Figura 9 Influencia de la presencia de agua en el medio de reacción empleando el catalizador EG-2

3 Modificación de los catalizadores de resinas de intercambio iónico

Se estudió el efecto de la concentración de paladio presente en los catalizadores. Para ello se emplearon catalizadores con un contenido de paladio entre 1,5 y 4,5 % en peso (EG-2, EG-3 y EG-4). En estos catalizadores los contenidos respectivos de paladio son 1,5, 3,0 y 4,5 % en peso. Se determinó la actividad de estos catalizadores en la reacción de obtención directa de peróxido de hidrógeno empleando las siguientes condiciones:

- 24 ppm de promotor HBr
- 40 °C
- 9.5 MPa de presión
- 1500 rpm
- 150 g de metanol 100 %
- 2500 ml/min de flujo total ($H_2:O_2:N_2$) (3,6 %:46,4 %:50 %)

Sin embargo, dada la diferencia importante del contenido de paladio de estos catalizadores se hizo necesario la modificación ligera del protocolo. El catalizador EG-2 (1,5 % de Pd) presenta una elevada conversión de hidrógeno por lo que no tiene sentido emplear una mayor cantidad de fase activa (paladio). Por esta razón, se introdujo la misma cantidad de paladio en el reactor, ajustando la masa de catalizador, a adicionar, en función del contenido de paladio de cada catalizador. Así, si con el catalizador EG-2 con un contenido de paladio del 1,5 % se han empleado 1,6 g, con el catalizador EG-3 (doble de paladio), se adicionaron 0,8 g de catalizador y para el

catalizador EG-4 (triple de paladio), se adicionaron solamente 0,53 g. Conforme a este criterio, se operó con la misma cantidad de paladio en el interior del reactor para que se produzcan conversiones de hidrógeno similares.

Como se puede observa en la Figura 10, el rendimiento hacía peróxido de hidrógeno es más elevado cuando se emplea el catalizador EG-2 (1,5 % de Pd), y va disminuyendo a medida que aumenta el contenido de paladio (EG-2>EG-3>EG-4). También se observan diferencias de selectividad dependiendo del contenido de paladio del catalizador. La selectividad hacía peróxido de hidrógeno del catalizador EG-2 (1,5 % Pd), a los 120 minutos de reacción, es de 75 %, y resulta similar a la del catalizador EG-3 (3 % Pd), mientras que la selectividad alcanzada con el catalizador EG-4 (4,5 % Pd) es únicamente de 67 %. Las conversiones de hidrógeno son muy elevadas en los tres casos ≈ 90 %.

Para poder interpretar estos resultados los catalizadores se analizaron mediante XPS. Un análisis de la región de energías de los niveles Pd3d revela la presencia de dos especies de paladio (Figura 11). La componente situada a energía de ligadura 338,0 eV es típica del paladio interaccionando con grupos sulfónicos de la resina y la de menor energía de ligadura situada a 336,5 eV corresponde a paladio en forma de óxido de paladio.

Los espectros de los catalizadores EG-2 y EG-3 presentan una contribución claramente mayoritaria de especies de paladio interaccionando con grupos sulfónicos (338,0 eV) y sólo una pequeña parte de ese paladio incorporado se encuentra en forma de PdO (Figura 11). Sin embargo, el espectro del catalizador EG-4 (4,5 % Pd) difiere sustancialmente, la componente de alta energía de ligadura (338,0 eV) se encuentra en un proporción parecida a la de menor energía de ligadura (336,5 eV paladio incorporado en forma de PdO) (Figura 11).

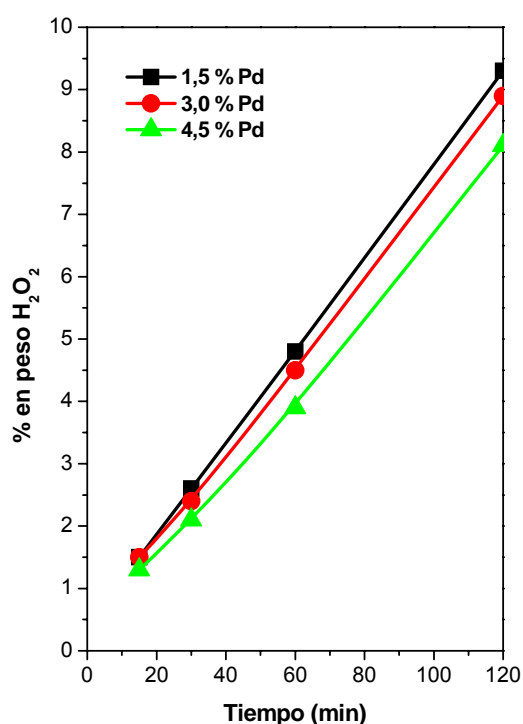


Figura 10 Variación de la concentración de peróxido de hidrógeno empleando catalizadores con diferente concentración de paladio

Estos datos se correlacionan con lo observado en la reacción de síntesis directa de peróxido de hidrógeno. El catalizador EG-4 que presenta la menor selectividad hacia peróxido de hidrógeno es el que muestra una proporción más elevada de paladio superficial en forma de PdO (Tabla 3), mientras que los catalizadores con los que se alcanza una selectividad a H_2O_2 más alta (EG-2 y EG-3) son los que poseen una mayor proporción de especies de paladio con una energía de ligadura más alta (Tabla 3). Los resultados indican que el contenido adecuado de paladio para que el catalizador funcione bien en reacción es de $\approx 1,5$ %.

Tabla 3 Valores de energía de ligadura y relación atómica superficial determinada por XPS

Catalizador	Pd3d _{5/2}	Pd/S at
EG-2	336,1 (19) 338,1 (81)	0.041
EG-3	336,1 (18) 338,0 (82)	0.083
EG-4	336,2 (32) 338, 1 (68)	0.115

* En paréntesis se dan los porcentajes de cada componente.

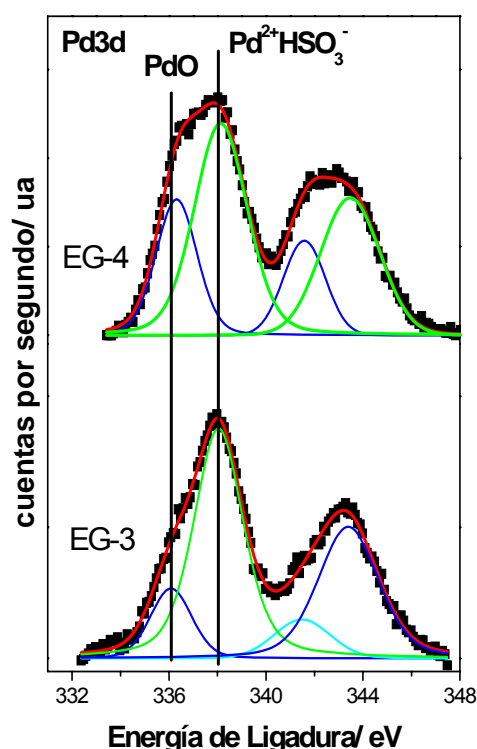


Figura 11 Espectros XPS de la región del Pd3d de los catalizadores preparados empleando diferentes cantidades de paladio

4 Catalizador comercial de resina

El catalizador de resina que mejor ha funcionado hasta el momento es el catalizador EG-2 (1.5 %Pd), cuando se utilizan las condiciones de reacción que se han indicado en el apartado 3. Se ha encontrado una resina comercial, Amberlyst CH28 de la compañía Rohm and Haas, que presenta 0.7% de Pd sobre base seca. Al igual que ocurría con las matrices K2621 y K2641, esta resina comercial se basa en copolímeros de estireno y divinilbenceno, funcionalizados con grupos sulfónicos, cuyas características principales se resumen en la Tabla 4. Se puede observar que las

características del catalizador comercial y el que se ha preparado; EG-2 son muy similares, aunque el comercial tiene la mitad de paladio que el que se ha preparado.

Tabla 4 Características del catalizador comercial CH28

Matriz	Capacidad de intercambio (mol/l)	Diámetro de poro (nm)	Volumen de poro (ml/g)	Superficie BET (m ² /g)	T máxima de trabajo (°C)
EG-2 (K2641)	4,8	70	0,3	35	120
Amberlyst CH28	4.8	26	0.2	36	130

Este catalizador comercial se probó en reacción bajo condiciones de reacción idénticas a las utilizadas con el catalizador EG-2:

- 24 ppm de promotor HBr
- 40 °C
- 9.5 MPa de presión
- 1500 rpm
- 150 g de metanol 100 %
- 2500 ml/n/min de flujo total (H₂:O₂:N₂) (3,6 %:46,4 %:50 %)

Tal como muestra la Figura 12, el catalizador comercial CH28 resulta ser considerablemente menos activo que el catalizador EG-2, cuando se emplean las mismas condiciones e idéntica cantidad de promotor y se

mantiene la relación $\text{HBr/Pd}=0.150$. Esto puede deberse a que este catalizador tiene incorporado la mitad de cantidad de paladio que el preparado en el laboratorio (EG-2). También se aprecia una gran diferencia en la selectividad: 40% frente a 76%, que se obtenía a 120 minutos de reacción para el catalizador EG-2. Para intentar aumentar la concentración de peróxido de hidrógeno y la selectividad, se adiciona al interior del reactor el triple de catalizador CH28 y la cantidad de promotor adecuada para respetar la relación $\text{HBr/Pd}=0.150$. En este caso la Figura 12, indica que se obtiene una mejora en la concentración pero el rendimiento hacia peróxido de hidrógeno que se obtiene con el EG-2 sigue siendo bastante mas alto. También se produce una mejora de la selectividad: 62% frente a 40%, pero dista de 76% que se obtiene con el catalizador EG-2.

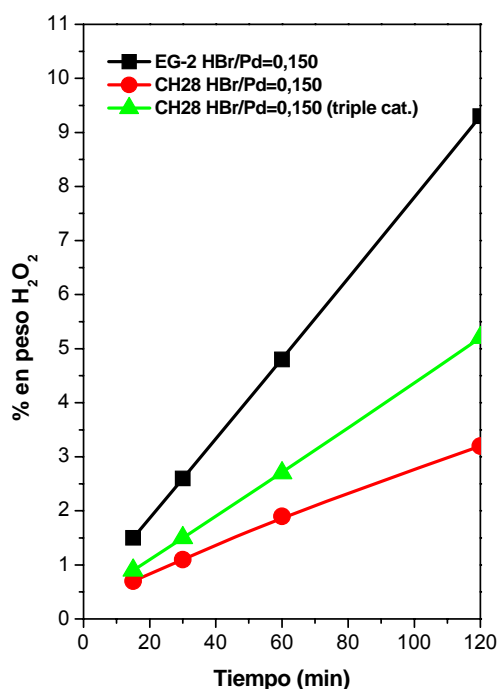


Figura 12 Variación de la concentración de peróxido de hidrógeno empleando el catalizador comercial CH28

Se ha observado que al vaciar el reactor, las bolitas de resina quedan completamente rotas. Una de las posibles causas de obtener un menor rendimiento y selectividad con este catalizador comercial puede deberse a que, a diferencia de lo que ocurre con el catalizador EG-2, el paladio en el CH28 no esté distribuido de manera homogénea, sino que al producirse la ruptura de las bolitas puedan entrar en juego otros factores que interfieren en el buen rendimiento del catalizador. El acuerdo de cesión de las muestras del catalizador comercial no permite realizar un estudio de caracterización que confirme o no esta interpretación.

En casi todos los experimentos descritos en esta Memoria se ha trabajado con una concentración de oxígeno a la entrada del reactor de 46.4%. Esta concentración de oxígeno excede en mucho la concentración estequiométrica, y la solubilidad del oxígeno en metanol es más elevada que la del hidrógeno, lo que proporciona una concentración de oxígeno disuelto más elevada que la de hidrógeno. Sin embargo, la concentración elevada de oxígeno es la más adecuada para obtener un elevado rendimiento a peróxido de hidrógeno (apartado 2.6). Esto se debe a que el Pd^{2+} se reduce muy fácilmente, y el disolvente empleado en reacción es metanol que tiene un carácter reductor frente al paladio oxidado. La consecuencia de estos dos efectos contrapuestos es que se puede operar con una concentración de oxígeno muy por encima de la relación estequiométrica, tanto en la fase gaseosa como en disolución, lo que minimiza la reducción del paladio, y a su vez se minimizan las reacciones secundarias catalizadas por paladio metálico que dan lugar a la formación del agua [14].

Esta reacción tiene gran relevancia industrial y de ahí el elevado número de patentes que ha generado [9 y referencias que aparecen citadas]. Resulta obvio que por razones técnicas y económicas la concentración óptima cuando se introduce oxígeno sea igual a la de la composición del

aire. Es decir, la mezcla total de gases tendría una composición en volumen ($H_2:O_2:N_2$) (3.6 %:20.2 %:76.3 %).

Cuando se emplea una concentración de oxígeno a la entrada del reactor de 20.2 %, se obtienen niveles de conversión más bajos que los obtenidos con una concentración de oxígeno de 46.4%. Este resultado es coherente con los obtenidos con el catalizador preparado en el laboratorio: EG-2 (Apartado 2.6 y Tabla 5). Sin embargo, las diferencias observadas con el catalizador CH-28 son menos marcadas que las obtenidas con el catalizador EG-2 (Tabla 5).

Tabla 5 Concentración de peróxido de hidrógeno obtenida variando el porcentaje de oxígeno a la entrada del reactor

Catalizador	% H_2O_2 (120 min) 20.24% O_2	% H_2O_2 (120 min) 46.4% O_2
EG-2 (K2641)	6.4	9.3
Amberlyst CH28	4.5	5.2

La etapa siguiente consistió en estudiar como influye la velocidad de agitación (1500, 600, 200 rpm) sobre la ruptura de las partículas de catalizador. Este estudio se realizó con la siguiente concentración de gases: $H_2:O_2:N_2$ 3.6 %:20.24 %:76.16 %. Se seleccionó esta concentración de oxígeno debido a que el paladio oxidado de este catalizador es más resistente a la reducción, tal y como ha reflejado la menor pérdida de selectividad al reducir la concentración de oxígeno.

Con respecto a la ruptura, se observó que en el experimento de baja agitación (200 rpm) las partículas de catalizador permanecieron intactas, en

el experimento de agitación intermedia (600 rpm) ya aparecieron finos (aprox. 33 % de trozos y finos), y finalmente en el experimento estándar se disgregan todas las partículas.

Los resultados de reacción indican que la concentración de peróxido de hidrógeno es más elevada cuando se aumenta la velocidad de agitación (Figura 13), aunque la variación entre 1500 rpm y 600 rpm no es muy marcada. En paralelo se aprecia una caída de la conversión de hidrógeno (Figura 13) al disminuir la velocidad de agitación. Estos efectos pueden tener su origen en la inhibición de los efectos de transporte Gas-Líquido-Catalizador. Si bien estos efectos aparecen cuando se opera bajo velocidades de agitación bajas, y se reducen, de forma notable con una agitación de 600 rpm. Sin embargo, se aprecia un efecto inesperado en la selectividad a peróxido de hidrógeno: aumenta a medida que disminuye la velocidad de agitación (Figura 13). Este hecho sorprendente se asocia a la ruptura de las partículas de catalizador.

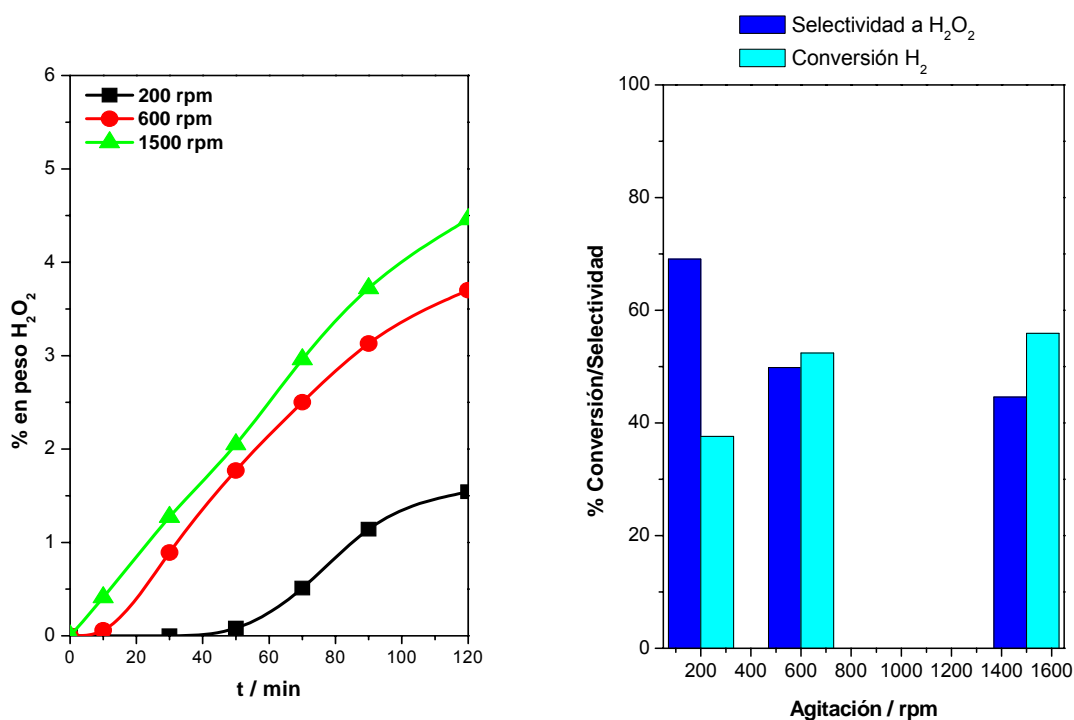


Figura 13 Variación de la concentración de peróxido de hidrógeno, selectividad y conversión de hidrógeno a diferentes velocidades de agitación

Sobre la base de estos resultados, se optó por sustituir el reactor por otro de mayor capacidad. La experimentación anterior se había realizado con un reactor cuyo vaso tenía una capacidad de 300 ml nominal (190 ml efectivo) y ahora se pasa a trabajar con uno de 1000 ml nominal (800 ml efectivo). Este nuevo reactor presenta un vaso mucho mayor con mucho más espacio entre la pared y los elementos internos, y por lo tanto, se minimizan los choques de las partículas de catalizador con la turbina o los tubos de refrigeración. De esta forma se evita la ruptura de las partículas de catalizador y por ello los problemas de los finos. En este reactor de mayor

capacidad se probó el catalizador comercial CH-28 bajo las condiciones de reacción que se indican a continuación:

- Relación HBr/Pd=0.150
- 40 °C
- 9.5 MPa de presión
- 1500 rpm
- 624 ml de volumen de reacción
- 2500 mln/min de flujo total ($H_2:O_2:N_2$) (3,6 %:20.24 %:75.8 %)

El cambio del tamaño del reactor tiene un claro efecto sobre la formación de partículas finas de catalizador. Al vaciar el reactor de 1000 ml se observó que las partículas de catalizador estaban intactas en contraposición a lo observado en el reactor de 300 ml, en el que todas las partículas de catalizador se reducen a finos incluso a tiempos de reacción más cortos.

El cambio de volumen de reactor implica la presencia de una mayor cantidad de disolvente en el interior del reactor. Este hecho dificulta la comparación de los resultados obtenidos de concentración de peróxido de hidrógeno en cada reactor, ya que una menor concentración de peróxido de hidrógeno en el reactor de mayor tamaño no implica un peor comportamiento en reacción (Figura 14). En el reactor de 300 ml se obtiene 3.0 % de peróxido de hidrógeno a 70 minutos de reacción, mientras que en el de 1000 ml esta misma concentración se alcanza a 330 minutos. Para poder hacer un análisis adecuado del comportamiento en reacción del catalizador en los dos reactores se representa la cantidad absoluta de peróxido de hidrógeno en función del tiempo (Figura 14). La tendencia de los valores de moles de

peróxido formados frente al tiempo es similar en los dos experimentos, si bien la cantidad absoluta de peróxido de hidrógeno en el reactor de 1000 ml de capacidad es más elevada. Sin embargo, los datos más interesantes se obtienen cuando se comparan los valores de selectividad. Mientras que con el reactor de 300 ml (en el que se forman finos de catalizador) se alcanza una selectividad de 48 % para una concentración de peróxido de hidrógeno de 3.0 %, para el reactor más grande, y esa misma concentración la selectividad es de 74%. Este resultado es coherente con la premisa de que en las partículas finas de catalizador CH28 entran en juego otros factores que favorecen reacciones secundarias no deseadas, lo que provoca un descenso en el valor de la selectividad a peróxido de hidrógeno.

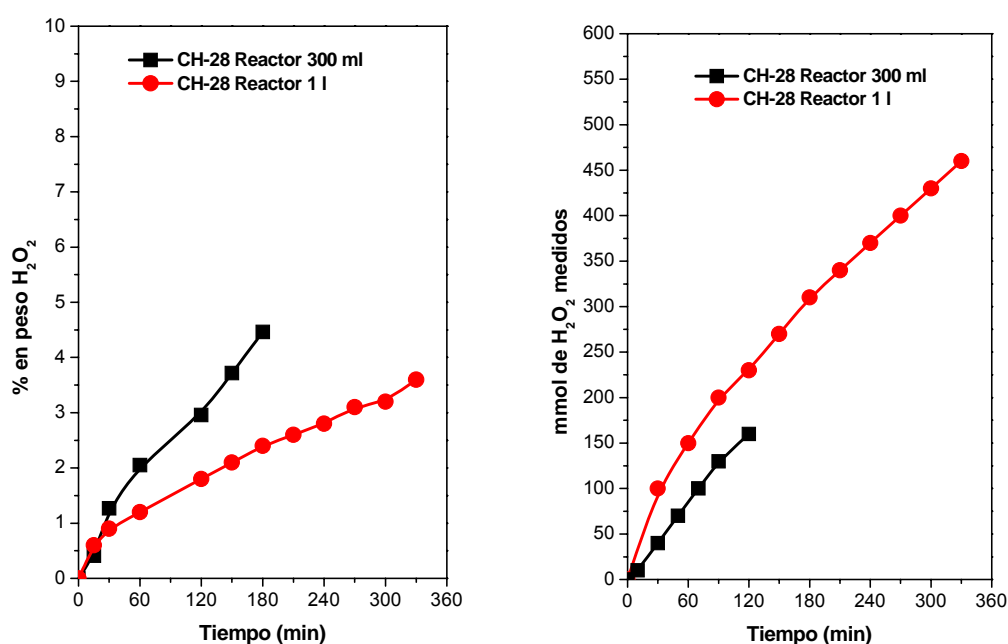


Figura 14 Variación de la concentración de peróxido de hidrógeno para el catalizador CH-28 en reactores de diferente capacidad

5 Uso de diferentes matrices comerciales

Rohm and Haas ha suministrado una serie de catalizadores, que son diversas modificaciones del catalizador de referencia CH28, cuyas características principales se han resumido en la Tabla 4.

- Catalizador 1 Es idéntico al catalizador de referencia (CH28, $\varnothing \sim 850 \mu\text{m}$) pero con partículas de menor tamaño ($\varnothing < 710 \mu\text{m}$).
- Catalizador 2 Este catalizador se basa en una resina que presenta un tamaño de poro mas pequeño, pero posee mayor densidad ácida que el CH28.
- Catalizador 3 Catalizador basado en una resina que presenta mayor tamaño de poro y menor densidad ácida que el CH28.
- Catalizador 4 Catalizador basado en una resina tipo gel.

Se determina la actividad de estos catalizadores bajo las siguientes condiciones de reacción:

- Relación $\text{HBr/Pd}=0.150$
- 40°C
- 9.5 MPa de presión
- 1500 rpm
- 624 ml de volumen de reacción
- 2500 mln/min de flujo total ($\text{H}_2:\text{O}_2:\text{N}_2$) (3,6 %:20.24 %:75.8 %)

Todos los catalizadores presentan perfiles de concentración de peróxido de hidrógeno frente al tiempo muy parecidos (Figura 15), sin embargo se observan claras diferencias en los perfiles de selectividad a H_2O_2 (Figura 15) y en los valores de conversión de hidrógeno (Tabla 6).

El empleo de un catalizador de un tamaño de partícula más pequeño que el catalizador CH28 (catalizador 1) no da lugar a cambios significativos en los resultados de reacción (Tabla 6). Por lo tanto, si al disminuir el tamaño de la partícula no se aprecian diferencias en el comportamiento en reacción indica que no hay un efecto significativo de los fenómenos de transporte en el interior de la partícula. Este hecho se debe atribuir a que la mayor parte de la fase activa del catalizador se encuentra localizada en la parte externa de las partículas de catalizador, por lo que la región más interna participa en menor medida en la reacción. Esta observación esta en concordancia con lo observado en el estudio de la variación de la velocidad de agitación (apartado 3), donde se observa que los finos de catalizador modifican la selectividad a peróxido de hidrógeno debido a que la región interna de las partículas participa en la reacción.

El catalizador 2 presenta menor concentración de peróxido de hidrógeno (Figura 15). Esta disminución de la concentración no se debe a la disminución de la conversión de hidrógeno, sino a una menor selectividad a H_2O_2 (Tabla 6). Estos resultados indican que al disminuir el tamaño de poro se favorecen las reacciones secundarias, como la hidrogenación del peróxido de hidrógeno, debido a que el menor tamaño de poro favorece la readsorción del (H_2O_2).

El catalizador 3 da lugar a los valores de concentración de peróxido de hidrógeno más elevados, en especial a tiempos de reacción largos (Figura 15). Con este catalizador se alcanza el consumo de hidrógeno más elevado, lo cual se traduce en la formación de mayor proporción de productos (Tabla 6). Sin embargo, el incremento en la cantidad de productos obtenidos no se reparte de forma proporcional, ya que produce una mayor concentración de agua. Es decir, este catalizador presenta un

valor más bajo de selectividad que el catalizador de referencia. Estos resultados indican que una porosidad mayor favorece la accesibilidad de los reactivos, y por lo tanto, aumenta la conversión de hidrógeno. Sin embargo, en este catalizador ha disminuido la cantidad de grupos ácidos, y se sabe que los grupos ácidos en el catalizador son necesarios para obtener peróxido de hidrógeno [3, 9].

Tabla 6 Datos de reacción correspondientes a los diferentes catalizadores Rohm and Haas

CATALIZADOR					
	CH28	1	2	3	4
% Selectividad	81,7	80,8	73,5	73,6	57,1
% Conv. H ₂	76,6	76,3	76,5	82,8	92,7
moles H ₂ O	0,15	0,15	0,22	0,22	0,31
moles H ₂ O ₂	0,52	0,52	0,48	0,54	0,51
moles totales	0,67	0,67	0,70	0,76	0,82

Cabe destacar el comportamiento del catalizador 4. Este catalizador presenta un valor de consumo de hidrógeno mucho más elevado que cualquier otro catalizador conformado de resina (Tabla 6). Sin embargo, con este catalizador se obtienen valores de selectividad considerablemente más bajos que los obtenidos con el resto de los catalizadores (Figura 15). Este efecto puede deberse a la naturaleza distinta de la matriz que es de tipo GEL. Esta matriz se modifica en gran extensión con el mojado con el disolvente, y estos geles húmedos desarrollan gran porosidad pero con poros de tamaño pequeño. Esta

porosidad favorece la velocidad de reacción, eleva la conversión de hidrógeno, pero a su vez favorece la readsorción de los productos (H_2O_2) para dar agua, un subproducto no deseado.

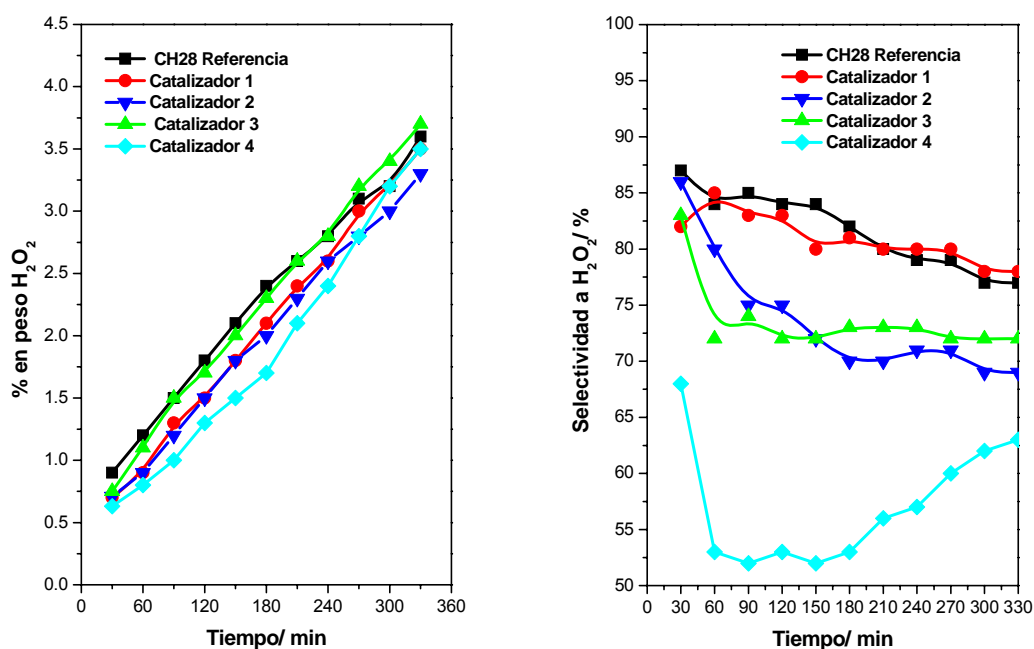


Figura 15 Datos de reacción durante la síntesis directa a 1500rpm, empleando diferentes catalizadores de la casa Rohm and Haas

6 Bibliografía

1. H. Henkel, W. Weber (Henkel & CIE), US1108752, 1914 [Chem. Abs. 1914, 8, 23927].
2. L. W. Gosser (E. I. Du Pont de Nemours and Company), EP132294, 1985 [Chem. Abs. 1985, 102, 134404].
3. R. Burch, P. R. Ellis, *Appl. Catal. B: Env.* **2003**, 42(2), 203-211.
4. G. Paparatto, R. d'Aloisio, G. De Alberti, P. Furlan, V. Arca, R. Buzón (Enichem S. p. a.), EP 0978316, 2000 [Chem. Abs. 2000, 132, 142643].
5. M. P. de Frutos, J. M. Campos-Martin, J. L. G. Fierro, E. Cano-Serrano, G. Blanco-Brieva (REPSOL QUIMICA S.A.), EP1344747, 2003 [Chem. Abs. 2003, 139, 247564].
6. M. P. de Frutos, A Padilla, J.M. Riesco, J. M. Campos-Martin, G. Blanco-Brieva, E. Cano-Serrano, M. C. Capel-Sanchez, J. L. G. Fierro (REPSOL QUIMICA S.A.), EP1443020, 2004 [Chem. Abs. 2004, 141, 158948].
7. G. Blanco-Brieva, E. Cano-Serrano, J. M. Campos-Martin, J. L. G. Fierro, *Chem Commun.* **2004**, 1184–1185.
8. C. Burato, P. Centomo, M. Rizzoli, A. Biffis, S. Campestrini, B. Corain, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 255 – 259.
9. J. M. Campos-Martin, G. Blanco-Brieva, J. L. G. Fierro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 6962–6984.
10. V. R. Choudhary, C. Samanta, *J. Catal.* **2006**, 238, 28–38
11. L. W. Gosser, J.-A. T. Schwartz (E. I. Du Pont de Nemours and Company), EP342047, 1989 [Chem. Abs. 1989, 112, 39260].
12. L. W. Gosser, J.-A. T. Schwartz (E. I. Du Pont de Nemours and Company), US4832938, 1989 [Chem. Abs. 1989, 111, 117783].
13. L. W. Gosser, J.-A. T. Schwartz (E. I. Du Pont de Nemours and Company), JP63156005, 1988 [Chem. Abs. 1988, 109, 193175].
14. A.G. Gaikwad, S.D. Sansare, V.R. Choudhary, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, 181, 143–149.

-
15. V.R. Choudhary, S.D. Sansare, A.G. Gaikwad, *Catal. Lett.* **2002**, 84(1-2), 81-87
 16. R. Fernandez-Prinia, J.L. Alvarez, A.H. Harvey, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2003**, 32(2), 903-916.
 17. N.C. Patel, V. Abovsky, S. Watanasiri, *Fluid Phase Equilibria*, **2001**, 185, 397–405.
 18. D. P. Dissanayake, J. H. Lunsford, *J. Catal.* **2002**, 206, 173–176
 19. D. P. Dissanayake, J. H. Lunsford, *J. Catal.* **2003**, 214, 113–120
 20. O. H. Graaf, H. J. Smit, E. J. Stamhuls, A. A. C. M. Beenackers, *J. Chem. Eng. Data* **1992**, 37, 146-158.
 21. B. Zhou, M. A. Rueter, L.-K. Lee, P. B. Pelrine (Hydrocarbon Technologies, Inc.), US 2003/0232004, 2003. [Chem. Abs. 2003, 137, 142559]
 22. A.I. Dalton, Jr, R.W, Skinner (Air Products & Chemicals Inc), EP0049806, 1982 [Chem. Abs. 1982, 97, 25902].

IV. Preparación de soportes de sílice modificados

1	Anclaje de precursores siloxano	1
1.1	Análisis del contenido de azufre y determinación de las propiedades texturales de los soportes preparados	2
1.2	Análisis Termogravimétrico (TGA)	5
1.3	Espectroscopía Fotoeléctrica de Rayos X (XPS)	7
1.4	Reacción de esterificación de ácido acético	11
2	Anclaje de precursores perfluorosulfónicos	17
2.1	Determinación de las propiedades texturales de los soportes preparados	18
2.2	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier FT (FT-IR)	22
2.3	Análisis Termogravimétrico (TGA)	23
2.4	Espectroscopía Fotoeléctrica de Rayos X (XPS)	24
2.5	Reacción de esterificación del ácido acético	28
3	Sílices comerciales modificadas	31
3.1	Análisis textural de los soportes preparados	32
3.2	Análisis Termogravimétrico (TGA)	34
4	Modificación de las sílices comerciales	35
4.1	Determinación de las propiedades texturales de las sílices comerciales modificadas	35
4.2	Análisis Termogravimétrico (TGA)	37
5	Bibliografía	39

Los catalizadores preparados a partir de las resinas de intercambio iónico ácidas presentan dos inconvenientes, uno de ellos es su baja resistencia mecánica, lo que implica una elevada formación de finos, y el otro su baja superficie específica, lo determina, en general, valores bajos de velocidad de reacción y difusión de los reactivos. Con el objetivo de minimizar estas desventajas se realizó un estudio de la modificación de la superficie de sílice para que presente unas características químicas similares a las resinas de intercambio iónico como soporte y pueda utilizarse después en la preparación de catalizadores. El empleo de una sílice como soporte aporta una resistencia mecánica más elevada, una superficie específica mayor y no dependerá del grado de hinchamiento como ocurre con las resinas de intercambio iónico.

1 Anclaje de precursores siloxano

En primer lugar se procedió al estudio de la incorporación de grupos funcionales a la superficie de una sílice comercial estándar. En este procedimiento, descrito en el Capítulo II, se hacen reaccionar los grupos -OH superficiales de la sílice con grupos que contienen grupos tiol, los cuales se oxidan posteriormente de forma selectiva a grupos sulfónicos con peróxido de hidrógeno [1-6]. Para este estudio se han empleado diferentes precursores de grupos tiol, se han introducido grupos orgánicos sililantes y se ha estudiado, también, el efecto de la temperatura de oxidación con peróxido de hidrógeno (Tabla 1).

A modo de referencia se ha incluido un soporte que no se ha sometido a oxidación con peróxido de hidrógeno y que se ha tratado con ácido sulfúrico concentrado (E0). Este soporte de control se ha utilizado para comparar un sistema que posee grupos ácidos adsorbidos (E0) con el resto de los

catalizadores en los que los grupos ácidos están unidos covalentemente a la superficie de la sílice.

Tabla 1 Soportes preparados por modificación superficial de la sílice y cantidades de precursor siloxano añadido por gramo de sílice

	Precursor silano			Temperatura de Oxidación (°C)
	MPMDMS (g)	MPTMS (g)	PTMS (g)	
E1 _{RT}	0,68		1,32	RT
E1 ₆₀	0,68		1,32	60
E2 _{RT}	0,68			RT
E2 ₆₀	0,68			60
E3 _{RT}		0,68	1,32	RT
E3 ₆₀		0,68	1,32	60
E4 _{RT}		2.00		RT
E4 ₆₀		2.00		60
E0*	0.68		1.32	--

Tratamiento con H₂SO₄ concentrado.

1.1 Análisis del contenido de azufre y determinación de las propiedades texturales de los soportes preparados

El contenido de azufre se determinó por ICP-AES, y los resultados se recopilan en la Tabla 2. El contenido de azufre varía no sólo con la naturaleza de los precursores tiol, sino también con el tratamiento de oxidación utilizado. El contenido de azufre que se observa en los soportes preparados es inferior, en todos los casos, a la cantidad teórica empleada en la preparación. Este resultado se puede atribuir a que durante el proceso de oxidación se ha producido la disolución de parte de los compuestos superficiales de azufre.

Los soportes preparados con el precursor MPMDMS presentan un mayor contenido de azufre que aquellos que se prepararon empleando el

precursor MPTMS. Esto queda reflejado si se comparan los soportes E1 y E2 con el E3 y E4. Sorprendentemente, la adición de PTMS varía el contenido final de azufre que se incorpora a los soportes en las muestras oxidadas a 60 °C, de tal forma que la presencia de grupos fenilo superficiales aumenta el contenido final de azufre (E1 vs E2 y E3 vs E4). Este comportamiento puede explicarse en base a la presencia de grupos hidrófobos en la superficie del catalizador (metilos procedentes del MPMDMS o fenilos debidos al PTMS) que dificultan la aproximación de moléculas de agua a los grupos R-Si-O-Si reduciendo notablemente la hidrólisis de los enlaces R-Si-O-Si, minimizando así la pérdida de azufre durante los procesos de hidrólisis.

Tabla 2 Características texturales y contenido de azufre de los soportes

Soporte	Área superficial BET (m ² /g)	Volumen de poro (ml/g)	%S en peso
Sílice XPO2407	224	1.44	
E1 _{RT}	97	0.56	4.10
E1 ₆₀	98	0.55	3.35
E2 _{RT}	168	1.11	4.46
E2 ₆₀	199	1.25	2.86
E3 _{RT}	176	0.81	2.27
E3 ₆₀	164	0.75	2.20
E4 _{RT}	208	1.22	3.72
E4 ₆₀	211	1.30	1.61
E0 [*]	224	1.44	2.16

^{*} Tratamiento con H₂SO₄ concentrado.

Por otra parte, se observa que las muestras oxidadas a la temperatura de 60 °C presentan un contenido de azufre inferior a las oxidadas a temperatura ambiente. Los resultados apuntan a que el tratamiento a 60 °C produce mayor desorción de los grupos que contienen azufre. Por otra parte, la presencia de grupos hidrófobos inhibe, en cierta medida, la pérdida de azufre, que ocurre al oxidar las muestras a temperatura más elevada, como se

puede observar en el caso del E1_{RT}-E1₆₀ (4.10-3.35 % S) frente al E2_{RT}-E2₆₀ (4.46-2.86 % S) en el que la pérdida es mayor.

Las propiedades texturales de los sólidos se determinaron mediante las isothermas de adsorción de nitrógeno a -196 °C. Las isothermas de los compuestos de partida son del tipo II de la clasificación de la IUPAC [7]. Se observa un bucle de histéresis del tipo H1 a presiones relativamente elevadas. La introducción de los precursores de azufre produce una disminución de la capacidad de adsorción (Figura 1). Esta reducción de la capacidad de adsorción fue mayor en aquellas muestras que se prepararon introduciendo grupos fenilo (E1 y E3). Esta menor capacidad de adsorción de las muestras de sílice modificadas superficialmente se ve reflejada en una disminución de la superficie específica y de su volumen de poro (Tabla 2).

La distribución del tamaño de poro (Figura 1), aplicando el modelo BJH a la rama de desorción, muestra que los sólidos modificados superficialmente por la adición de precursores silanos sufre una ligera disminución del diámetro de poro. Por otra parte, no se aprecian diferencias de tamaño de poro con la naturaleza del precursor tiol (MPMDMS o MPTMS) que parece no afectar al diámetro de poro observado.

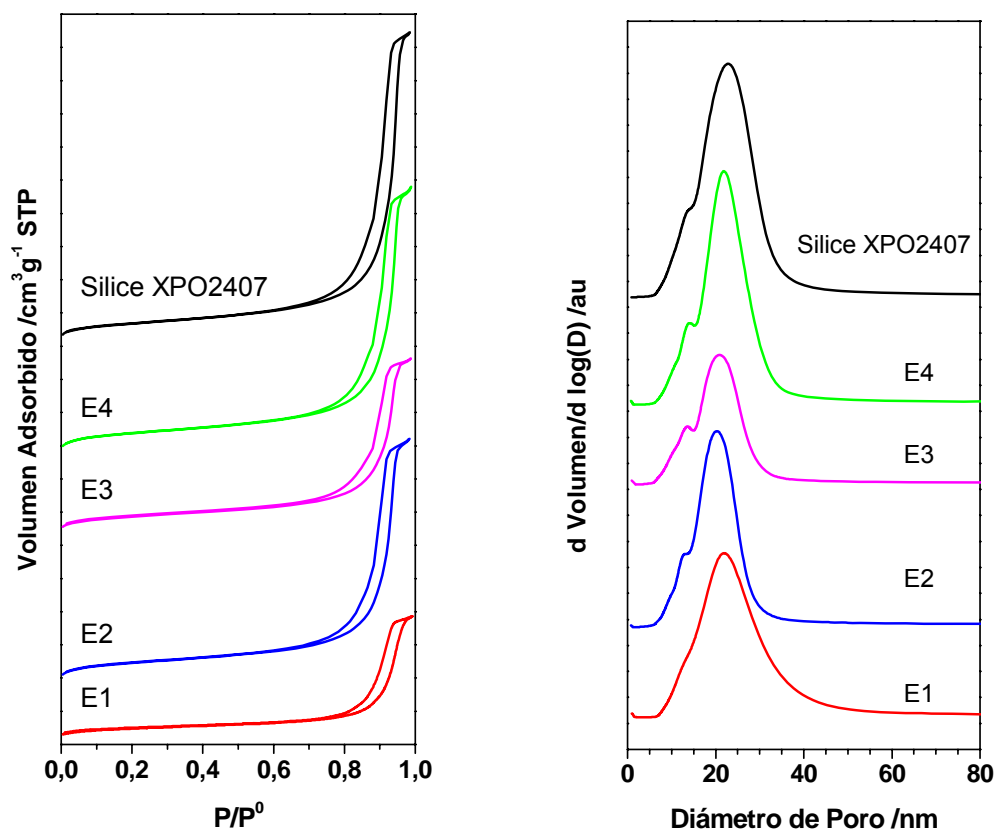


Figura 1 Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a -196 °C, y distribución de tamaño de poro determinada por el método BJH a la rama de desorción de las isothermas

1.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Los perfiles de TGA de las muestras oxidadas a temperatura ambiente y a 60 °C resultaron idénticos. Sin embargo, se observan diferencias cuando se emplean diferentes precursores silanos, en la preparación (Figura 2).

A temperaturas bajas, inferiores a 110 °C, se produce la desorción de agua. Esta desorción es menor para los soportes cuya superficie específica es más hidrófoba (grupos fenilo o metilo superficiales) por lo que el orden de pérdida de masa sigue el orden: $E4 > E2 > E3 > E1$. A temperaturas superiores 302-527 °C se produce una segunda pérdida de masa debido a los grupos que contienen azufre, aparentemente en dos pasos, y en las muestras que contienen grupos fenilo se aprecia una pérdida de masa a 527-577 °C. Los perfiles de pérdida de masa debida a los grupos que contienen azufre son diferentes para las muestras preparadas con MPMDMS y las preparadas con MPTMS. En el primer caso se aprecia una mayor pérdida de masa entre 227 y 327 °C seguida de una segunda pérdida menos acusada entre 327 y 527 °C, mientras que para los sustratos preparados con MPTMS se aprecia una pérdida menor entre 302 y 352 °C y mayor entre 352 y 527 °C. Estos hechos indican claramente que la naturaleza química del precursor silano influye en la resistencia térmica de los compuestos de azufre obtenidos: los soportes preparados con MPTMS tienen mayor resistencia a la temperatura, que aquellos que se han preparado con MPMPMS.

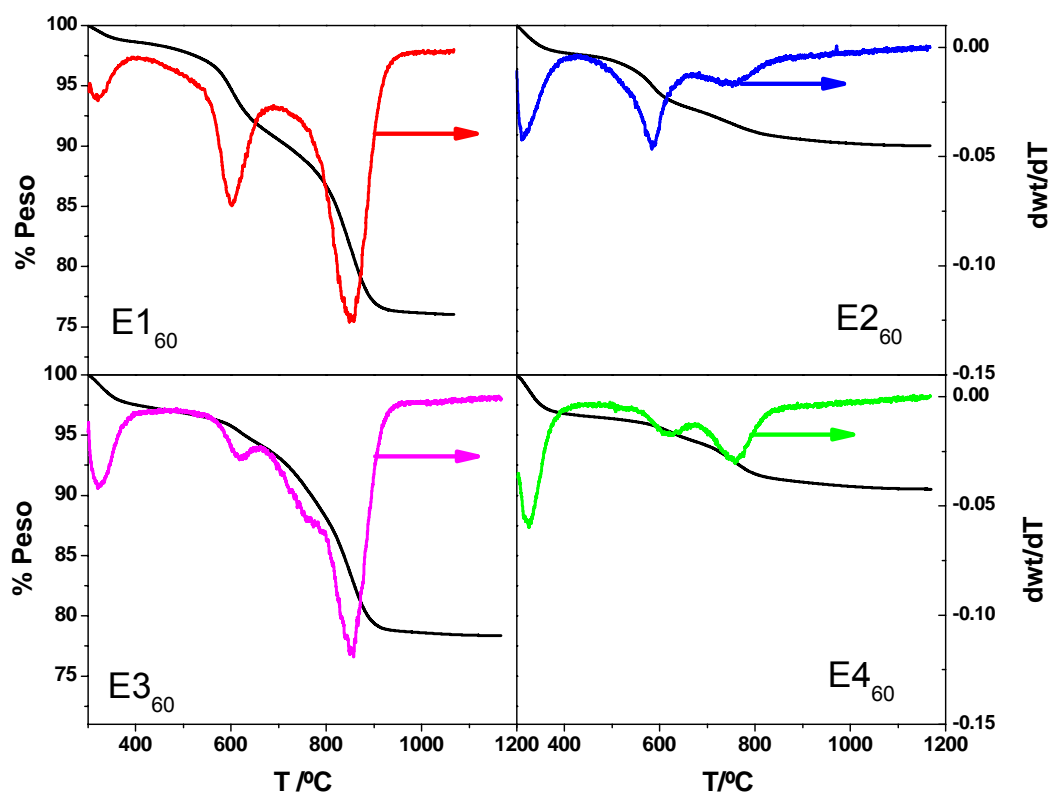


Figura 2 Perfiles del análisis termogravimétrico (TGA) de los soportes preparados

1.3 Espectroscopía Fotoeléctrica de Rayos X (XPS)

La región de energía del nivel S2p de las muestras presenta el desdoblamiento spin-orbita característico $S2p_{3/2}/S2p_{1/2}$. Las conclusiones de las características químicas se deducen del pico más intenso que corresponde al $S2p_{3/2}$. El espectro XPS de las muestras (Figura 3) presenta picos correspondientes a dos especies de azufre: El pico situado a energía de ligadura más baja (163,7 eV) es característico de grupos $-SH$ y el pico correspondiente a una energía de ligadura mayor (168,5 eV) corresponde a grupos $-SO_3H$. La excelente resolución espectral alcanzada en este caso,

hace que esta técnica permita determinar sin ambigüedad el grado de oxidación de los grupos tiol a grupos sulfónicos.

Los soportes que se han preparado oxidando a temperatura ambiente presentan una proporción muy baja de azufre oxidado (Tabla 3). Sólo el E4_{RT}, presenta un 57% del azufre oxidado a -SO₃H. Sin embargo, en aquellos casos en los que la oxidación se ha realizado a la temperatura de 60 °C la oxidación es mucho más efectiva. Si se comparan los ejemplos E4_{RT} y E2_{RT}, o E4₆₀ y E2₆₀, se puede establecer que la oxidación de los grupos tiol ocurre en mayor extensión cuando se emplea el MPTMS en la preparación que cuando se realiza con el MPMDMS (Tabla 3 y Figura 3).

Tabla 3 Datos XPS correspondientes a los soportes preparados

Soporte	S 2p _{3/2}	S/Si relación atómica
E1 _{RT}	163,9 (78 %) 168,4 (22 %)	0.04
E1 ₆₀	168,5	0.03
E2 _{RT}	163,8 (83 %) 168,2 (17 %)	0.04
E2 ₆₀	163,7 (44 %) 168,2 (56 %)	0.03
E3 _{RT}	163,7	0.04
E3 ₆₀	168,4	0.04
E4 _{RT}	163,8 (43 %) 168,1 (57 %)	0.03
E4 ₆₀	168,2	0.02

* Los valores en paréntesis son porcentajes de pico.

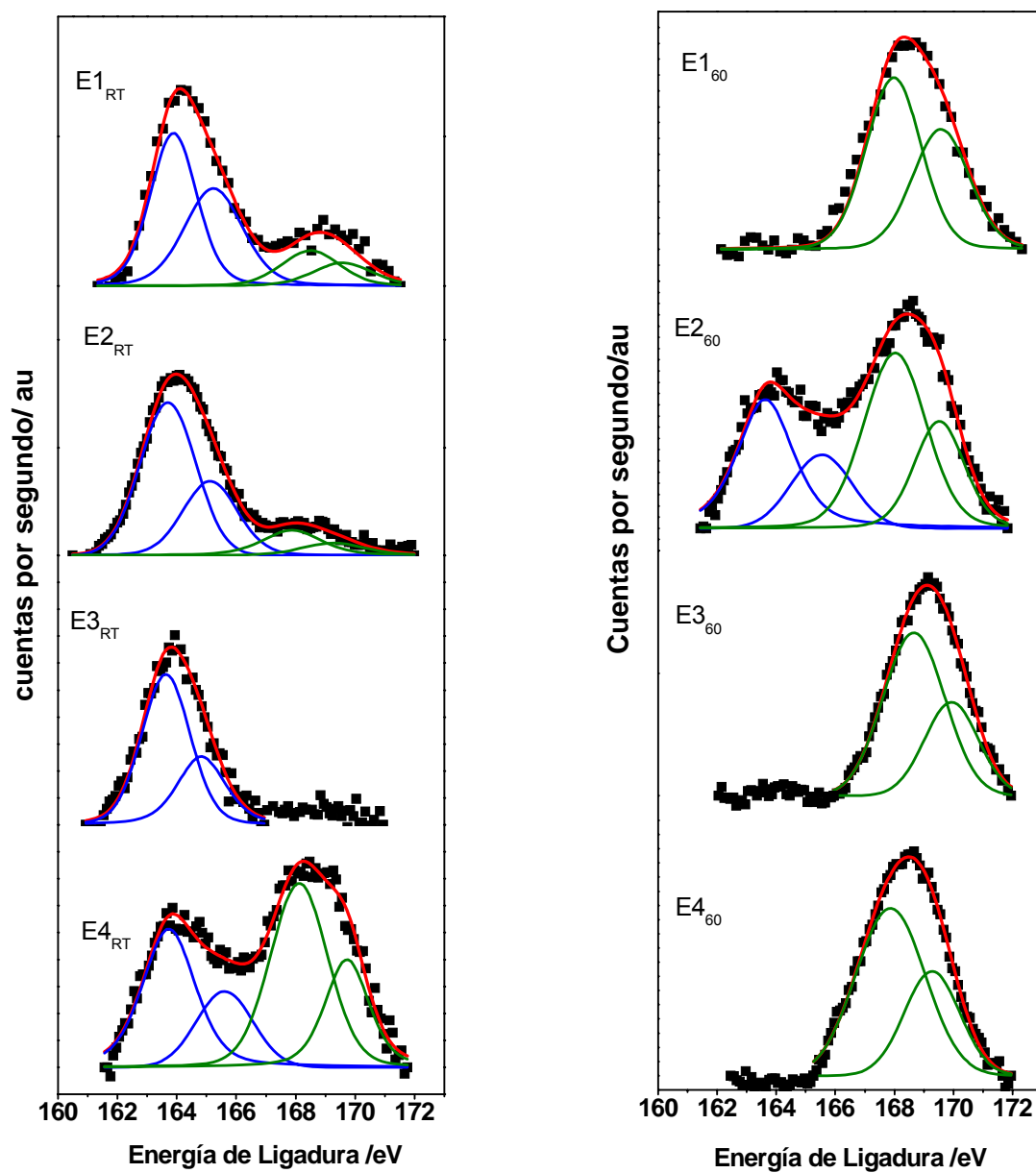
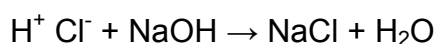
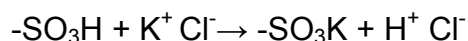


Figura 3 Espectros XPS correspondiente a la región del S2p de las muestras oxidadas a temperatura ambiente y a 60 °C

Los valores de contenido de azufre hacen referencia al contenido total incorporado en los soportes preparados. Sin embargo, este azufre incorporado no tiene porque ser accesible en su totalidad. Por esta razón, resulta imprescindible determinar la accesibilidad o exposición superficial que tiene ese azufre. Para determinar la exposición superficial que tienen los grupos sulfónicos se realizó una valoración ácido-base. La valoración directa de los centros ácidos de un sólido es complicada debido a que la difusión hasta la superficie del sólido retarda la reacción de neutralización con la consiguiente aparición de falsos puntos de inflexión. Para evitar estos problemas, antes de empezar la valoración, se realiza un intercambio iónico de los protones de los centros ácidos con un exceso de cloruro potásico en isopropanol. De esta forma, la reacción ácido-base se produce en disolución evitando la aparición de falsos puntos de inflexión.



Debido a que la oxidación del azufre no es completa a temperatura ambiente, este estudio se realizó únicamente para aquellos soportes funcionalizados en los que la oxidación de los grupos tiol se llevó a cabo a la temperatura de 60 °C.

Tal como se muestra en la Tabla 4, la capacidad de intercambio que presentan los soportes preparados con el precursor MPTMS es mayor que la que presentan aquellos preparados con MPMDMS, que son los que han incorporado mayor cantidad de azufre. Sin embargo, las muestras que presentan una mayor cantidad de azufre oxidado accesible son E3₆₀ y E4₆₀.

Tabla 4 Capacidad de intercambio para los soportes oxidados a 60 °C

Soporte	Contenido de Azufre (ICP-AES) (mmol g ⁻¹)	Capacidad de intercambio iónico (mmol g ⁻¹)	% S accesible
E1 ₆₀	1.04	0.46	44
E2 ₆₀	0.89	0.27	30 (54 % del oxidado)
E3 ₆₀	0.69	0.53	77
E4 ₆₀	0.50	0.40	80

1.4 Reacción de esterificación de ácido acético

Para confirmar la presencia de la función ácida de los soportes se utilizaron como catalizadores en una reacción modelo de catálisis ácida: la esterificación del ácido acético con metanol. Esta reacción de esterificación se da en presencia y en ausencia de catalizador, aunque en su ausencia es muy lenta. Las medidas de la actividad catalítica de las muestras oxidadas se realizaron a la temperatura de 60 °C. Estas muestras presentan un contenido de azufre oxidado más elevado, es decir, una mayor cantidad de grupos -SO₃H (función ácida).

La diferencia entre la conversión del experimento en blanco y en presencia de catalizador se debe a la actividad catalítica del sólido adicionado. A modo de ejemplo comparativo se ha empleado un sólido ácido comercial SAC-13 suministrado por Aldrich (compuesto obtenido por coprecipitación de sílice y Nafion). Todas las muestras preparadas muestran valores de conversión más elevadas que el blanco (medida realizada sin catalizador)

(Figura 4). Los datos de conversión a la temperatura de 60 °C y a un tiempo de reacción de 180 min ($[\text{CH}_3\text{COOH}]/[\text{CH}_3\text{OH}] = 1:1$) indican, claramente que aquellos soportes en los cuales todo el azufre se encuentra como grupos sulfónicos y son accesibles presentan valores de conversión más altos. Incluso los sólidos E1₆₀, E3₆₀ y E4₆₀ presentan un valor de conversión más elevado que el catalizador de referencia. El soporte que menor actividad catalítica presenta es el E2₆₀ en el que la técnica XPS muestra que sólo un 54% del azufre incorporado se ha oxidado a grupos sulfónicos ($-\text{SO}_3\text{H}$) y la cantidad de azufre accesible, que presenta, es menor. El soporte E1₆₀ presenta una actividad catalítica intermedia a sabiendas que el 100% de los átomos de azufre se han oxidado a grupos $-\text{SO}_3\text{H}$, pero únicamente son accesibles el 44 % del total de átomos presentes. Por último, los soportes más activos son E3₆₀ y E4₆₀, en los que solamente se detectan grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ y además, su accesibilidad es elevada (Tabla 4).

Se debe tener en cuenta que en las reacciones en fase líquida con catalizadores heterogéneos se produce lixiviación de los grupos responsables de la actividad catalítica, grupos ácidos en este caso. Este fenómeno ocurre con estos sistemas y cabe esperar que la actividad catalítica decaiga en etapas sucesivas de su utilización. Por esta razón, los soportes E1₆₀, E3₆₀ y E4₆₀ se reutilizaron en la reacción de esterificación. Los sólidos se separaron del medio de reacción por filtración y se secaron a 60 °C para reutilizarlos de nuevo. En el segundo ciclo de reacción se observa que, a 180 minutos de reacción, la actividad catalítica resultó prácticamente la misma que la obtenida en la primera reacción ya que la conversión sólo disminuye ligeramente desde 29 a 26%.

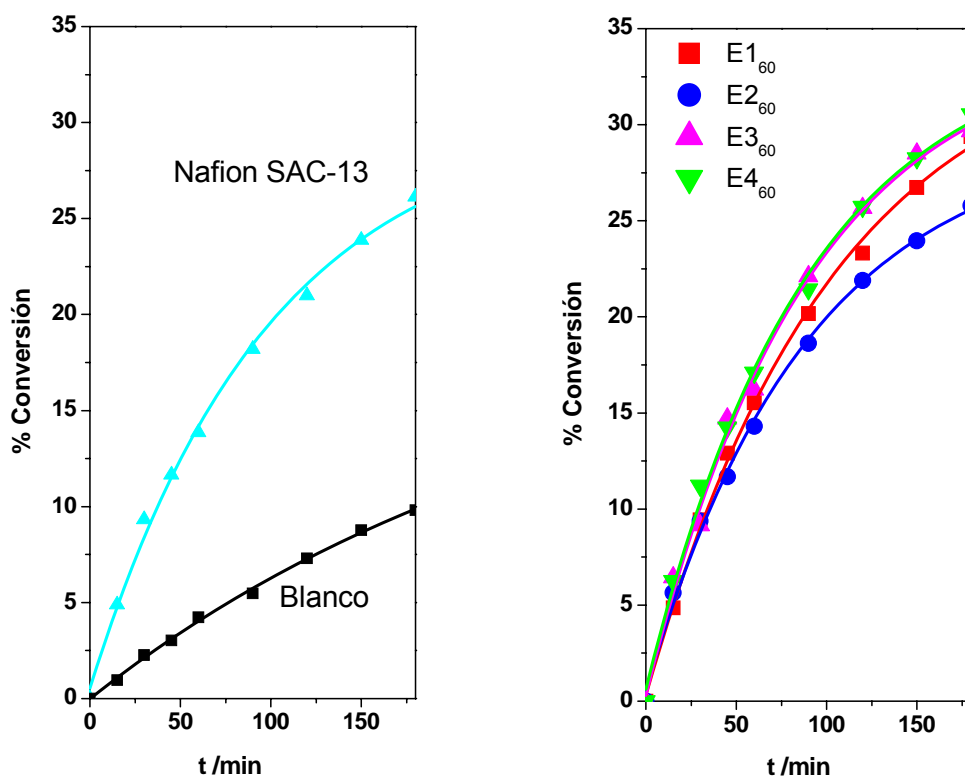


Figura 4 Esterificación de ácido acético con metanol (relación molar 1:1), empleando el catalizador de referencia (SAC-13) y diferentes soportes oxidados a 60 °C

Para acelerar el proceso de pérdida de grupos ácidos por lixiviación se decidió probar E1₆₀, E3₆₀ y E4₆₀ en un experimento de envejecimiento. Estas medidas de estabilidad se llevaron a cabo suspendiendo el catalizador en metanol a 60 °C bajo agitación durante 48 h. La pérdida de azufre se siguió mediante la relación atómica S/Si determinada a partir de los espectros XPS de sustratos envejecidos 12, 24 y 48 horas. Se observa que los grupos funcionales no sufren lixiviación puesto que la relación atómica superficial se mantiene constante durante todo el experimento (Figura 5).

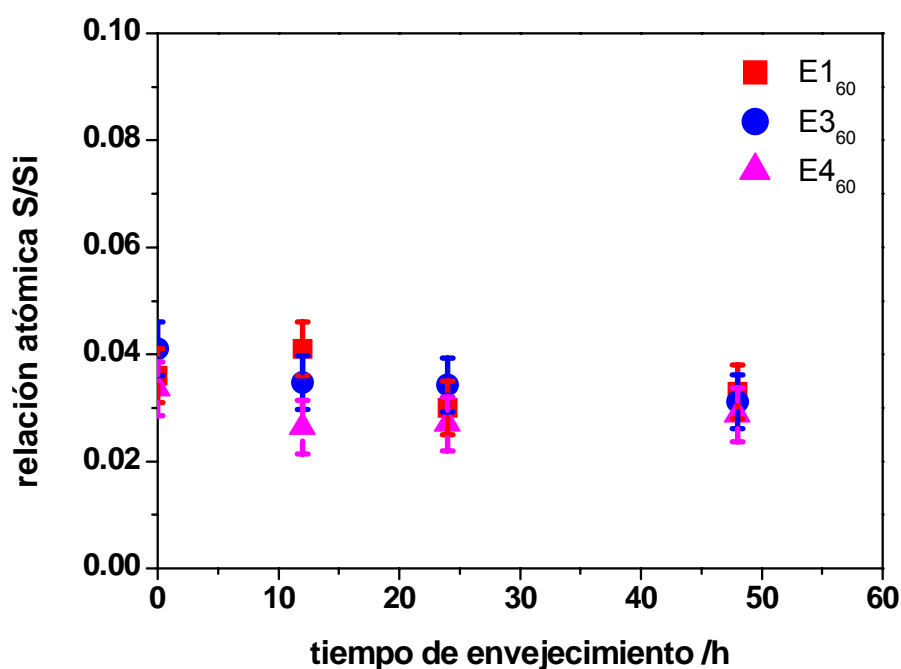


Figura 5 Estabilidad que presentan los grupos sulfónicos en la reacción de esterificación en metanol a 60 °C

Una última cuestión a resolver es determinar si la acidez que presentan los catalizadores se debe a los grupos sulfónicos obtenidos por la oxidación de los grupos tiol o bien tenga su origen en ácido sulfúrico adsorbido durante la preparación. Para dilucidar esta cuestión se preparó el soporte E0. Este soporte es equivalente al E1 pero no se le sometió a la oxidación con peróxido de hidrógeno y se lavó con H₂SO₄ concentrado, tal y como se comentó al comienzo de este capítulo (Tabla 1). Este soporte se empleó en la reacción modelo de esterificación de ácido acético con metanol. Los valores de conversión obtenidos resultaron considerablemente más elevados que los

obtenidos con el blanco, y ligeramente inferiores que con el soporte E1₆₀ (Figura 6). Sin embargo, cuando se reutiliza el soporte E0 se observa una pérdida casi completa de actividad catalítica, ya que los valores que presenta son idénticos a los del blanco a cualquier tiempo de reacción (Figura 6). Este comportamiento se debe a que el azufre incorporado durante el tratamiento con H₂SO₄ concentrado permanece débilmente adsorbido en la superficie y se pierde a lo largo de la primera reacción de esterificación y, por lo tanto, la actividad catalítica observada en esa primera reacción es catálisis homogénea. Esta hipótesis queda confirmada por los espectros XPS del catalizador en la región del S2p (Figura 7). El soporte E0 fresco presenta las dos componentes características de las especies –SH y –SO₃H, mientras que el E0 usado muestra un sólo pico y es el correspondiente a los grupos –SH. Estos datos indican que las especies tiol superficiales permanecen en la superficie del catalizador, pero las especies adsorbidas débilmente durante el tratamiento con ácido sulfúrico concentrado se lixivian fácilmente en el medio de reacción. Estos resultados indican que resulta vital la incorporación completa del azufre a la sílice en la forma de grupos –SO₃H, y que éstos estén fuertemente enlazados a la superficie y además fácilmente accesibles en reacción. Si bien estas condiciones las cumple los soportes E3₆₀ y E4₆₀, y siendo este último el más fácil de preparar, es el que se utilizará después en la preparación de catalizadores para utilizar en la síntesis directa de peróxido de hidrógeno.

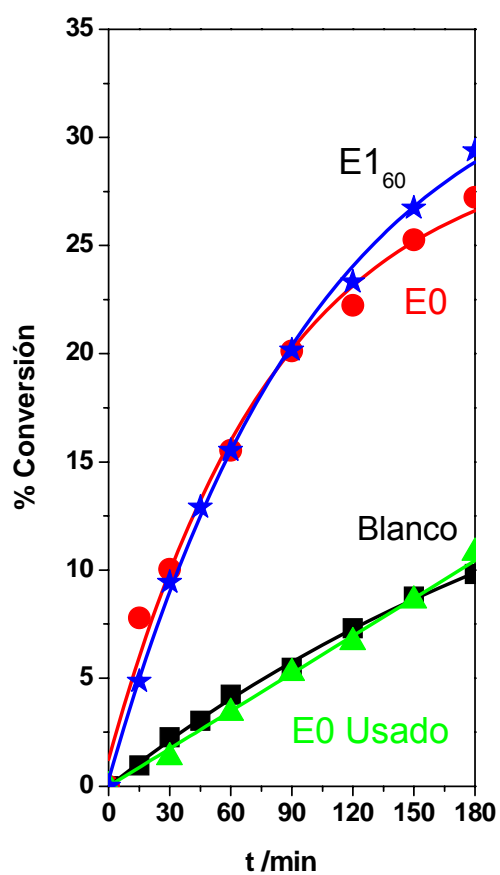


Figura 6 Esterificación de ácido acético con metanol para el soporte E0 antes y después del envejecimiento con una relación molar inicial 1:1 entre los reactivos

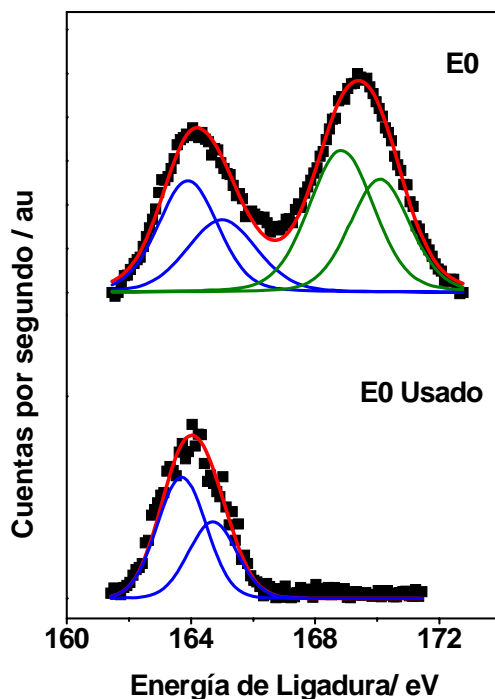


Figura 7 Espectro XPS de la región del S2p para el soporte E0 antes y después del envejecimiento

2 Anclaje de precursores perfluorosulfónicos

Una vez que se completó el estudio de la preparación de soportes de sílice funcionalizados con grupos ácidos, se estudió la preparación de soportes ácidos con precursores perfluorosulfónicos. El empleo de estos soportes permite estudiar el efecto de la fuerza ácida de los grupos ácidos sobre la actividad catalítica. A tal efecto, se prepararon soportes por reacción de una sultona perfluorada ($C_3F_6O_3S$) con los grupos OH superficiales de una sílice y la influencia de la presencia de grupos perfluorados en estos soportes (Tabla

5). A modo de referencia de sistemas con compuestos perfluorosulfónicos se empleó un compuesto comercial SAC-13, que es un compuesto resultante de la coprecipitación de sílice y Nafion®.

Tabla 5 Soportes preparados por modificación superficial de la sílice con grupos perfluorados

	Precusores		Adición de los precusores
	$\text{C}_3\text{F}_6\text{O}_3\text{S}$ (sultona)(g)	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5-(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ClF}_{13}\text{Si}$)(g)	
SiS_u	1	--	--
SiS_uPF-2	1	2	Sucesiva
SiS_uPF-1	1	2	Simultánea

Los análisis preliminares del soporte SiS_uPF-2 (FT-IR, XPS) indican que no se incorporan los grupos sulfónicos a la superficie. Por lo que se considera que la sultona se lixivia durante la incorporación de grupo perfluorado y por lo tanto, no se lleva a cabo un estudio más detallado.

2.1 Determinación de las propiedades texturales de los soportes preparados

Las propiedades texturales de los sólidos se determinaron mediante las isothermas de adsorción de nitrógeno a -196 °C. Las isothermas de los compuestos son del tipo IV de la clasificación de la IUPAC (Figura 8) que se atribuyen usualmente a sólidos mesoporosos. También se observa un bucle de histéresis del tipo H1 a presiones relativamente elevadas (Figura 8). Esto se asocia a materiales porosos que consisten en aglomerados o empaquetamientos compactos de esferas aproximadamente uniformes

dispuestas de forma regular y por tanto tienen distribuciones relativamente estrechas de tamaño de poro.

Se aprecia un efecto claro en el volumen y diámetro de poro cuando se adicionan compuestos perfluorados (Tabla 6 y Figura 8). Los sólidos modificados presentan un volumen de poro más pequeño que el correspondiente a la sílice de partida. Este efecto es más marcado en los soportes en los que se adiciona un compuesto sililante ($\text{SiS}_u\text{PF-1}$ y $\text{SiS}_u\text{PF-2}$). Este compuesto recubre las partículas de sílice o bloquea los poros lo que provoca la reducción del volumen de poro.

En lo que respecta a los valores correspondientes a la superficie específica (Tabla 6) no se puede establecer una correlación clara, ya que entran en juego varios efectos contrapuestos que compiten entre sí, tales como taponamientos, recubrimiento de las partículas con el agente sililante, modificación de la densidad que sufren las partículas...

Tabla 6 Características texturales de los soportes

Soporte	Área superficial BET (m^2/g)	Volumen de poro (ml/g)
Sílice XPO2407	224	1.44
SiS_u	269	1.14
$\text{SiS}_u\text{PF-1}$	231	0.75
$\text{SiS}_u\text{PF-2}$	247	0.82

La distribución del tamaño de poro de los sólidos tratados es muy diferente de la sílice de partida (Figura 8). La sílice original XPO2407 presenta una distribución de tamaño de poro muy ancha con un máximo a 22 nm y un hombro a unos 14 nm. Esta distribución sugiere que existen dos dominios de poro, uno a 22 nm y otro a 14 nm. El correspondiente a 22 nm puede ser

debido a agregados grandes de agregados de partículas y el correspondiente a 14 nm corresponderá a agregados primarios de partículas. En cambio, las muestras tratadas presentan una distribución de tamaño de poro muy diferente, ya que es mucho más estrecha y centrada alrededor de 14 nm, zona próxima al hombro observado en la sílice de partida (Figura 8).

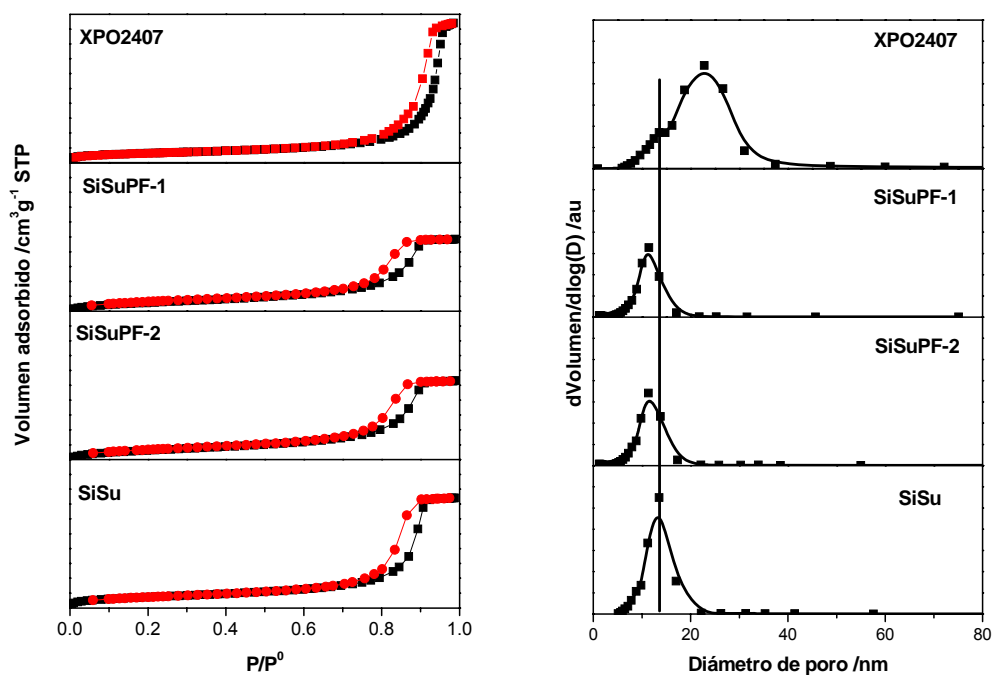


Figura 8 Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a -196 °C y distribución de tamaño de poro determinada aplicando el método BJH a la rama de desorción de las isothermas

Este comportamiento puede deberse al cambio de las propiedades de superficie de la sílice inducido por el tratamiento de incorporación de los grupos perfluorados realizado empleando como disolvente tolueno y compuestos que reaccionan con la superficie de la sílice (Capítulo II) [8, 9]. Con este tratamiento se desestabilizan los agregados de partículas grandes quedando sólo los agregados primarios que dan lugar a un diámetro de poro próximo a 14 nm (Figura 9). Este efecto no se observó en las muestras tratadas con compuestos siloxano (apartado 1), ya que, en ese caso, se empleó la impregnación a humedad incipiente en ausencia de disolvente (tolueno).

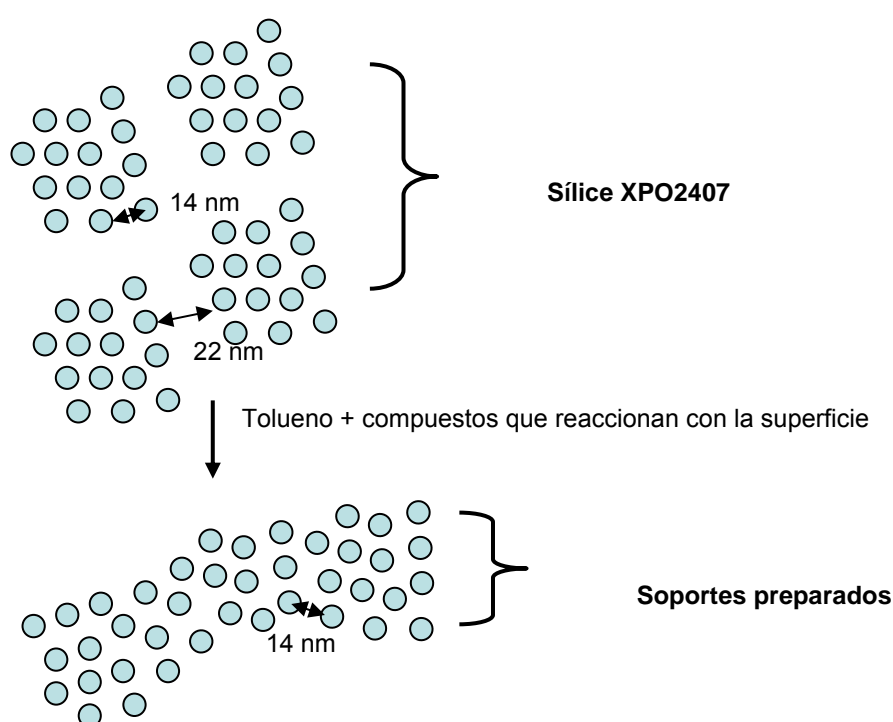


Figura 9 Efecto del tratamiento de la sílice XPO2407 con tolueno

2.2 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier FT (FT-IR)

Las muestras de sílice modificada se analizan mediante espectroscopia infrarroja en su modo de transmisión. Los espectros de las tres muestras son similares en los que se observan los picos típicos de la sílice. Sin embargo, un estudio detallado de la región $1300\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$, justo antes de la banda intensa de absorción debida a las vibraciones Si-O-Si, se observa la presencia de un pico débil situado a 1380 cm^{-1} (Figura 10) [8, 9]. Este pico, que se encuentra presente en el sólido de referencia y en los dos soportes preparados, se atribuye a la vibración del enlace S=O característico de grupos sulfónicos. La presencia de esta banda en las muestras SiSu y SiSuPF-1 indica claramente que se ha conseguido anclar los grupos perfluorosulfónicos en la superficie de la sílice. La intensidad de esta banda es ligeramente más elevada en la muestra SiSuPF-1 que en las demás.

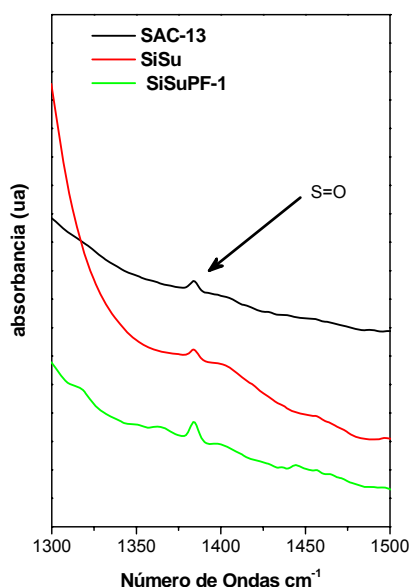


Figura 10 Espectros IR de las muestras de sílice modificadas con grupos perfluorosulfónicos

2.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Para completar la parte de caracterización, se realizaron análisis termogravimétricos (TGA) de las sílices preparadas con el objetivo de seguir la descomposición térmica de los grupos sulfónicos (Figura 11). En el caso de los soportes SiS_u y SAC-13 se aprecia una pérdida de masa a baja temperatura (< 120 °C) que se corresponde con la pérdida de agua. Esta pérdida es mucho menos pronunciada para el soporte SiS_uPF-1 debido a que su superficie es más hidrófoba y, por lo tanto, presenta menor cantidad de agua adsorbida en la superficie. En las tres muestras se aprecia una pérdida de masa muy poco pronunciada próxima a 300 °C, atribuida a la descomposición de los grupos sulfónicos [8, 9]. A temperatura más elevada se observa otro escalón en la curva TG debido a la descomposición de cadenas -CF₂-. Esta caída es muy poco acusada en la muestra SiS_u, debido a que presenta una pequeña cantidad de grupos -CF₂- provenientes de la sultona, mientras que la caída es más intensa en las muestras SAC-13 que contienen una gran cantidad de grupos -CF₂- de la estructura polimérica del Nafion®, y en la muestra SiS_uPF-1 que contiene grupos perfluorados del agente sililante. Puesto que la temperatura de descomposición de los grupos sulfónicos en los dos soportes y el de referencia es idéntica, se puede inferir que la naturaleza de los grupos sulfónicos sea similar en todos ellos.

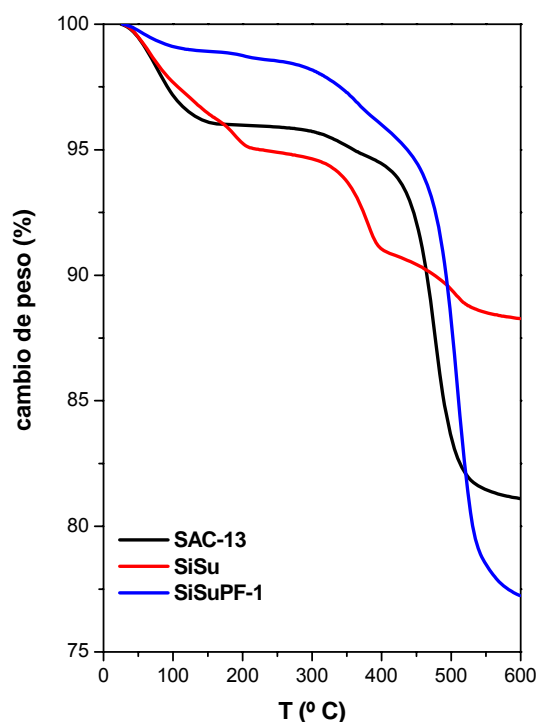


Figura 11 Análisis TG en flujo de nitrógeno correspondientes a los soportes preparados a partir de la sílice XPO2407

2.4 Espectroscopía Fotoeléctrica de Rayos X (XPS)

El estado químico de la superficie de los soportes se estudió mediante la técnica de XPS. Los resultados más significativos se obtuvieron al estudiar las regiones de energía de los niveles C1s y S2p. Los espectros de las tres muestras se presentan en las Figura 12-Figura 14. El espectro XPS de la región de energía S2p de los soportes muestra la presencia de azufre en estado de oxidación S (VI) en la superficie de la sílice. Este resultado es concluyente en cuanto que confirma la incorporación de grupos sulfónicos a la sílice. Cabe señalar el hecho de que se observan diferencias en la relación

señal-ruido de las tres muestras debido a diferencias notables en la cantidad de azufre presente en la superficie de cada una de las muestras.

Los resultados más interesantes se observan al analizar la región de energía del nivel C1s. El espectro del soporte SAC-13 presenta tres picos bien diferenciados que tienen su origen en especies de carbono perfluorado polimérico (Figura 12). Se observa un pico intenso a 290,1 eV típico de enlaces C-F en grupos $-\text{CF}_2-$ y dos picos menos intensos situados a 289,1 eV debido a la presencia de grupos $-\text{CF}_2-$ cercanos a un carbono vecino de grupos sulfónicos y a 291,4 eV atribuido a carbono vecino de grupos sulfónicos. El espectro de la región C1s de la muestra SiS_u es diferente (Figura 13). Este espectro presenta un pico a 284,7 eV, que corresponde a grupos $-(\text{CH}_2)_x-$, que puede atribuirse al tolueno, que es el disolvente empleado en la preparación de estos soportes. También se observan picos a 289,1, 290,1 y 291,4 eV en diferentes proporciones a las observadas en la muestra SAC-13. Esto se debe a que los grupos perfluorados soportados en la muestra son diferentes al Nafion® del compuesto de referencia. Por otra parte, se observa un pico a 293,1 eV que corresponde a grupos $-\text{CF}_3$ que no se detecta en el compuesto de referencia, ya que el Nafion® al ser un polímero la cantidad de grupos $-\text{CF}_3$ es muy pequeña. El espectro de la región de energía del nivel C1s de la muestra $\text{SiS}_u\text{PF-1}$ presenta las mismas especies que en el SiS_u . El pico de 284,7 eV, que corresponde a grupos $-(\text{CH}_2)_x-$, es más intenso debido a que no sólo puede presentar mayor contaminación de la superficie con tolueno, sino que contiene grupos $-\text{CH}_2-(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5-(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl})$ procedentes del agente sililante utilizado.

Un resumen de los datos cuantitativos de concentración atómica superficial se recopila en la Tabla 7. Estos datos indican que la incorporación de la sultona incrementa la concentración de azufre oxidado con respecto al sistema de referencia (SAC-13), tal como reflejan los valores de las relaciones

S/Si, S/C y S/F. Pero el resultado más sorprendente se obtiene cuando la sultona y el agente sililante perfluorado se incorporan conjuntamente puesto que se obtiene un sistema con una concentración superficial de azufre considerablemente más elevada que cuando se adiciona la sultona y aún más elevada que con el soporte de referencia.

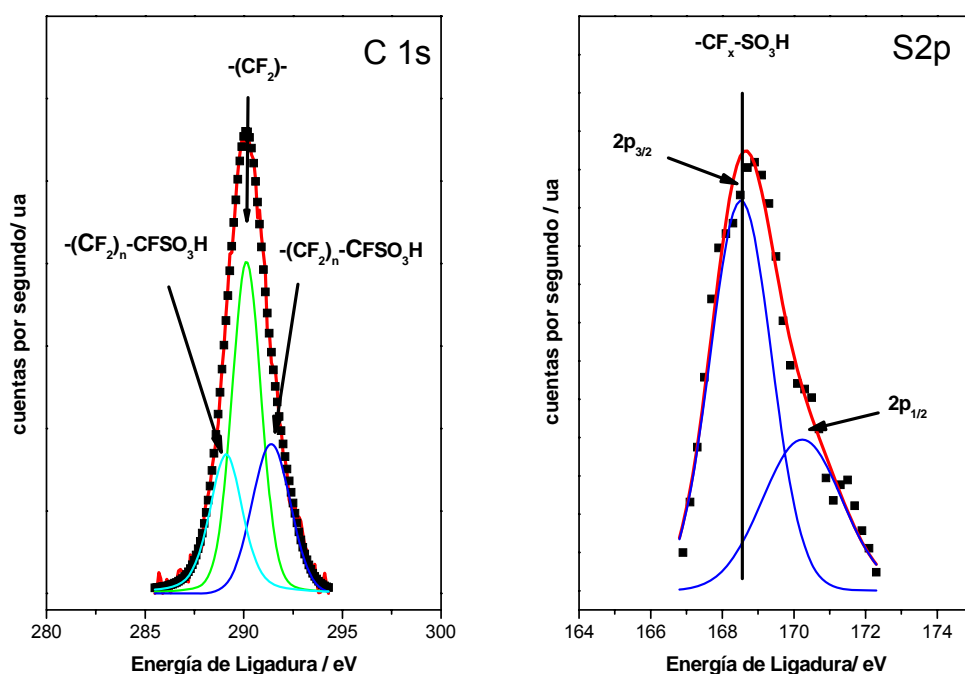


Figura 12 Análisis XPS correspondientes a los niveles C1s y S2p del compuesto comercial SAC-13

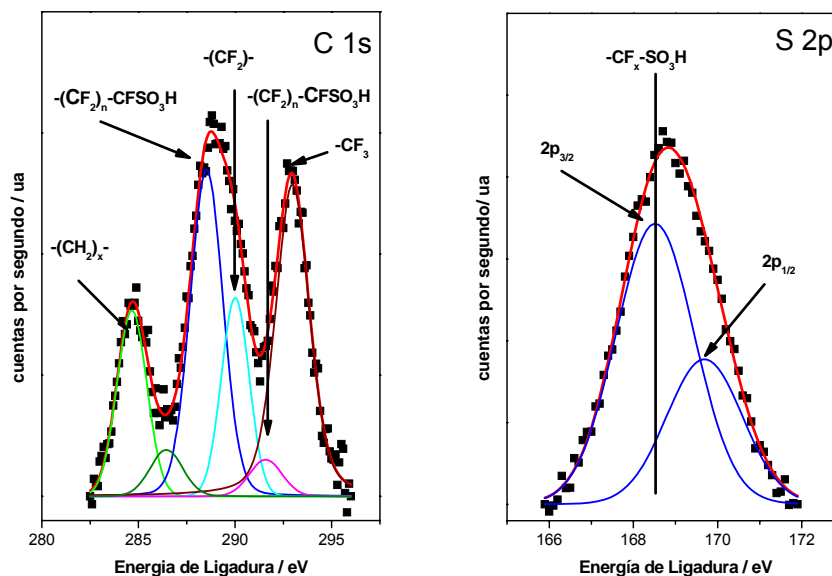


Figura 13 Análisis XPS de los niveles C1s y S2p correspondientes a la sílice XPO2407 funcionalizada con sultona (SiS_u)

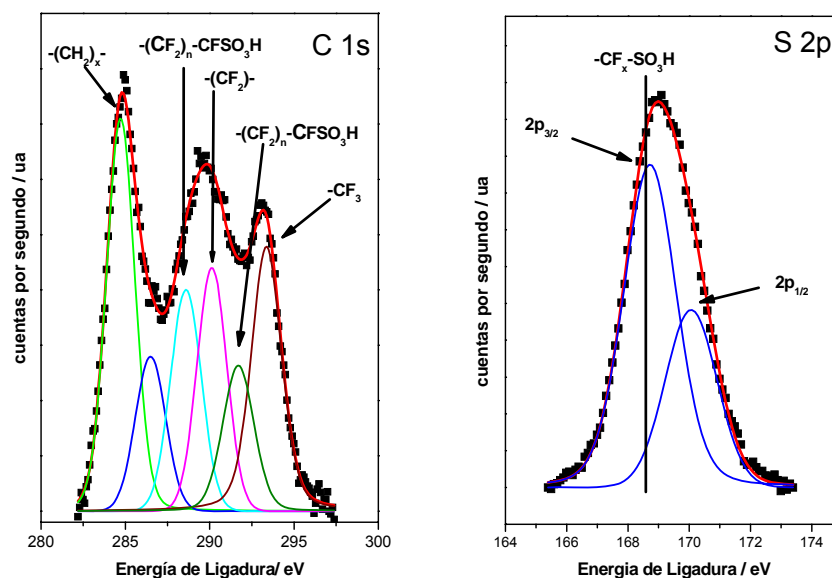


Figura 14 Análisis XPS de los niveles C1s y S2p correspondientes a la sílice XPO2407 funcionalizada con sultona y $C_{10}H_{10}ClF_{13}Si$, incorporados simultáneamente (SiS_uPF-1)

Tabla 7 Relaciones atómicas superficiales determinadas por XPS del compuesto comercial SAC-13 y los soporte preparados

Relaciones Atómicas superficiales					
	S/Si	S/C	F/C	S/F	C/Si
SiS _u	0.0836	0.2822	1.7081	0.1652	0.2961
SiS _u PF-1	0.5182	0.2401	1.1341	0.2118	2.1577
SAC-13	0.0084	0.0389	2.2184	0.0175	0.2159

2.5 Reacción de esterificación del ácido acético

La confirmación de la función ácida de los soportes se puso de relieve cuando se utilizaron como catalizadores en una reacción sencilla que requiere grupos ácidos. Esta reacción seleccionada ha sido la esterificación de ácido acético con metanol. La reacción de esterificación ocurre en presencia y en ausencia de catalizador, aunque en ausencia de catalizador es muy lenta.

El número de centros ácidos accesibles a los reactantes, afecta a la actividad catalítica, que se expresa como conversión de ácido acético, en presencia del soporte ácido. Todas las sílicas funcionalizadas muestran valores de conversión superiores a las del blanco (medida realizada sin catalizador) (Figura 15). Estos hechos indican que los soportes funcionalizados (SiS_u y SiS_uPF-1) incorporaron grupos ácidos y que permanecen accesibles a los reactivos. El soporte SiS_u presenta valores de actividad relativamente elevados a cualquier tiempo de reacción, y resultan más elevados que los alcanzados con la muestra de referencia SAC-13. Estos valores a 3 h de reacción se acercan a las conversiones que preside el equilibrio. Este comportamiento puede tener su origen en la presencia de una

concentración de grupos sulfónicos más elevada que en la muestra SAC-13 (véase los resultados de XPS). Sin embargo, los valores de conversión alcanzados con el sistema SiS_uPF-1 son ligeramente más elevados que los obtenidos con el SAC-13, pero menores que los conseguidos con SiS_u. Esta tendencia resulta sorprendente puesto que la concentración superficial de azufre en el sistema SiS_uPF-1 medida por XPS es considerablemente más elevada que en el SiS_u y aún más que en el soporte de referencia, SAC-13. Este comportamiento puede explicarse por varias razones: (i), en la preparación del SiS_uPF-1 se empleó un agente sililante perfluororado junto al precursor sultona, lo que probablemente dificulte la accesibilidad de los reactivos a los grupos -SO₃H y de ahí esos valores de conversión más bajos, (ii) La adición de un precursor perfluorado hace más hidrófoba la superficie de la sílice por lo que existirán diferencias de polaridades entre el soporte y los reactivos utilizados en la reacción de esterificación (ácido acético y metanol), (iii) que la actividad catalítica observada en el caso del soporte SiS_uPF-1 sea debida a la acción catalítica en fase homogénea del ácido perfluorosulfónico en disolución. Esta última posibilidad se basa en el hecho de que el compuesto de azufre no esté enlazado a la superficie sino débilmente adsorbido en un medio apolar como el tolueno y se vaya perdiendo a lo largo de la reacción de esterificación en un medio polar como el de reacción.

Para comprobar la estabilidad de los catalizadores en el medio de reacción se realizó un tratamiento de envejecimiento de los soportes funcionalizados para confirmar si existe pérdida de grupos ácidos por lixiviación. Para ello, se suspenden los soportes (SiSu y SiSuPF-1) en metanol a 60 °C bajo agitación durante 48 h. Se tomaron alícuotas a 12, 24 y 48 h de envejecimiento y se siguió la variación de las relaciones atómicas S/Si, determinadas por XPS.

Los resultados XPS de las dos muestras indican que, en el caso del soporte SiSu, se ha producido la pérdida total de azufre por lixiviación en menos de 12 horas de tratamiento, mientras que en el caso del soporte SiSuPF-1 se observa la presencia de azufre, incluso después de 48 horas de tratamiento con metanol. Esto explica la mayor actividad catalítica observada en el caso del soporte SiSu con respecto al SiSuPF-1, que presenta un mayor contenido de azufre, debida, principalmente, al ácido perfluorosulfónico disuelto procedente del soporte SiSu.

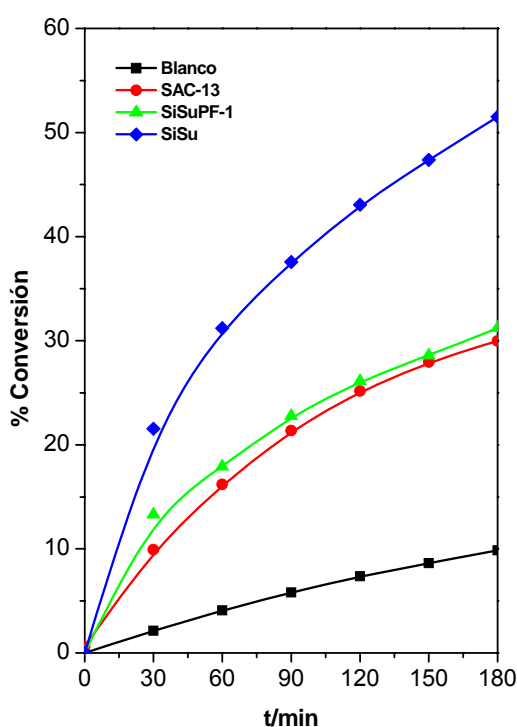


Figura 15 Esterificación de ácido acético con metanol para los soportes utilizando una relación molar inicial $\text{AcOOH}:\text{MeOH}=1:1$

Los resultados de envejecimiento en metanol explican las diferencias entre el catalizador SiSu y los demás pero no que la actividad catalítica entre el SAC-13 y el SiSuPF-1 sea parecida. Según los datos de XPS el catalizador SiSuPF-1 contiene una cantidad de grupos ácidos mucho más elevada que el catalizador comercial SAC-13, por lo que es de esperar que sea mucho más activo. Una posible explicación a este hecho es que gran parte de los grupos ácidos detectados por XPS no sean accesibles a los reactivos porque se encuentren bloqueados por los grupos perfluorados del agente sililante.

3 Sílices comerciales modificadas

Se han utilizado igualmente dos sílices comerciales, proporcionadas por la compañía Silycycle Inc. El objetivo de éste análisis es utilizar sustratos funcionalizados que incorporen grupos ácidos y que sean comerciales. Se trata de sílices funcionalizadas con grupos sulfónicos, cuyas características fundamentales se resumen en la Tabla 8.

Tabla 8 Características de las sílices comerciales Silycycle

Sílice comercial	Distribución del tamaño de partícula (μm)	Capacidad de intercambio (mmol/g)
SiC ₀	40-63	0,85
SiC ₀ C ₄	40-63	0,83

La diferencia más significativa entre las dos muestras estriba en que al soporte SiC₀C₄ se le ha eliminado parte de los grupos -OH con grupos butilsilano (Figura 16). Como consecuencia del anclaje de cadenas orgánicas, cabe esperar que la superficie del catalizador sea más hidrófoba. Los catalizadores con una superficie más hidrófoba pueden atenuar las reacciones secundarias no deseadas como puede ser la hidrogenación del peróxido de

hidrógeno. La razón de tal comportamiento es que un catalizador con una superficie más hidrófoba repelerá al peróxido de hidrógeno según se vaya formando en el curso de la reacción y se alejará de los centros de hidrogenación del H_2O_2 .

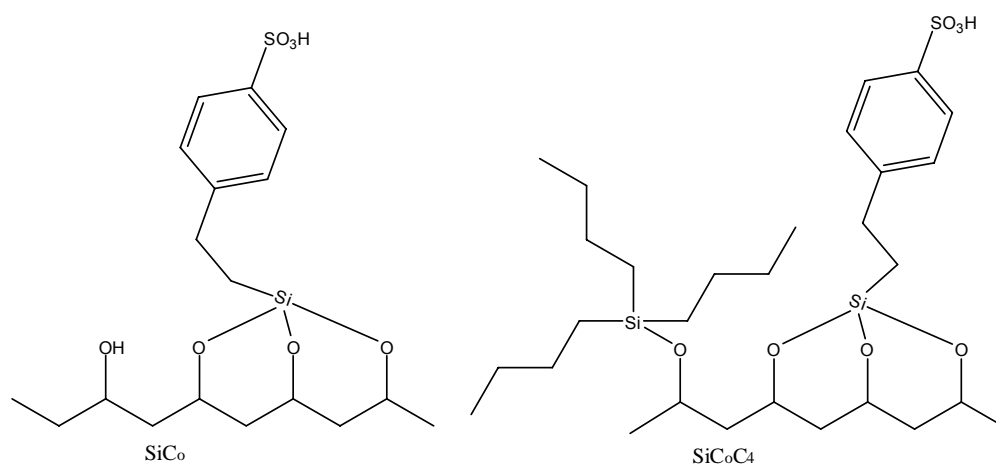


Figura 16 Sílices comerciales que ya poseen grupos sulfónicos incorporados en la superficie

3.1 Análisis textural de los soportes preparados

Las propiedades texturales de los sólidos se determinaron mediante las isothermas de adsorción de nitrógeno a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. Las isothermas de adsorción de las distintas sílices empleadas en esta Memoria son del tipo IV de la clasificación de la IUPAC; y este tipo de isothermas (Figura 17) son típicas de sólidos mesoporosos. También se observa un bucle de histéresis intermedio entre los tipos H1 y H4 situado a presiones relativamente elevadas (Figura 17). El tipo H1 se asocia a materiales porosos que consisten en aglomerados o empaquetamientos compactos de esferas aproximadamente uniformes dispuestas de forma regular y, por tanto, tienen distribuciones estrechas de

tamaño de poro y el H4 a poros estrechos en forma de rendijas, por lo que se asemeja aunque la forma parezca una mezcla de ambos, más al tipo H1.

Las propiedades texturales son muy parecidas para los dos sólidos (Tabla 9). Ambos tienen un volumen de poro similar, ligeramente más elevada en el caso del SiC_0C_4 , y presentan una superficie específica similar aunque nuevamente el SiC_0C_4 presenta un área BET más elevado. Las distribuciones de tamaño de poro son también muy parecidas en las dos sílices (Figura 17).

Tabla 9 Características texturales de los soportes

Soporte	Área específica BET (m^2/g)	Volumen de poro (ml/g)
SiC_0	251	0.38
SiC_0C_4	274	0.41

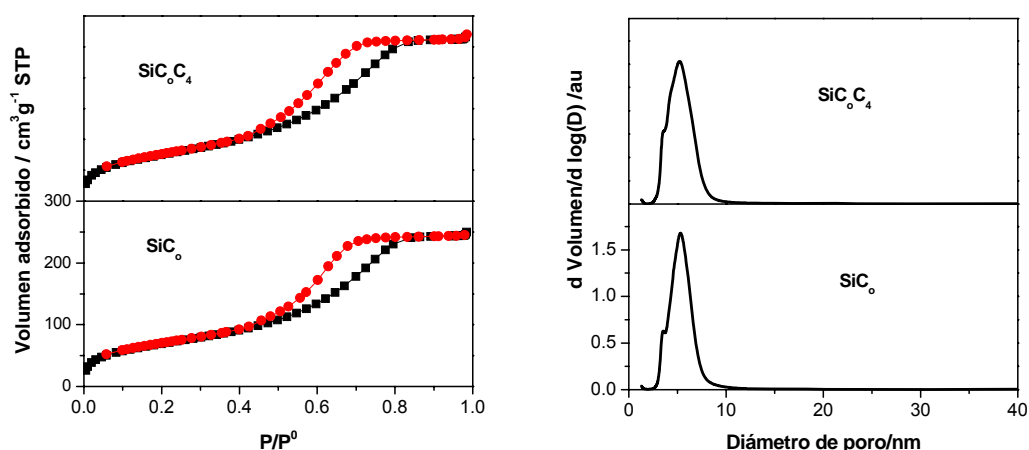


Figura 17 Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a $-196\text{ }^\circ\text{C}$, y distribución de tamaños de poro determinada por el modelo BJH aplicada a la rama de desorción de las isothermas

3.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Se han realizado análisis termogravimétricos de los soportes comerciales proporcionados por Silicycle para estudiar la estabilidad térmica de los grupos sulfónicos que llevan incorporados (Figura 18). Se puede observar que la pérdida de grupos sulfónicos para los dos soportes comerciales se produce a temperatura próxima a 300 °C. Esto mismo se había observado igualmente en los soportes preparados a partir de la sílice XPO2407 cuya superficie se modificó con MPTMS y para los soportes SiS_u y SiS_uPF-1 preparados por anclaje de precursores perfluorosulfónicos.

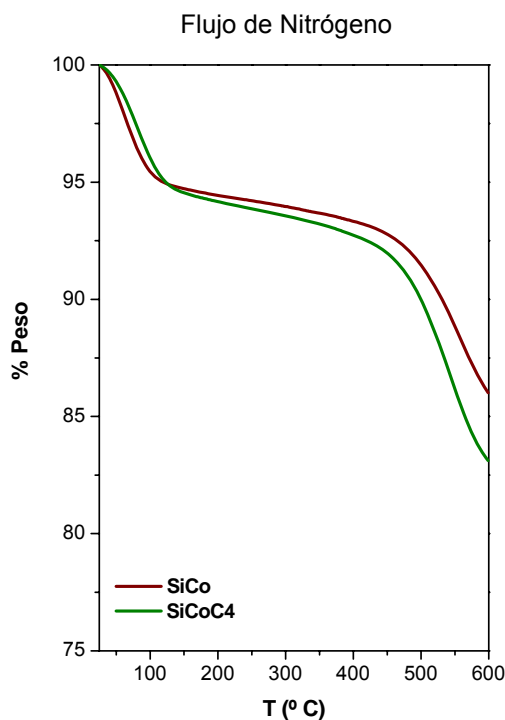


Figura 18 Perfiles TG en corriente de nitrógeno correspondiente a las sílices comerciales utilizadas en la preparación de los catalizadores

4 Modificación de las sílices comerciales

Una de las sílices comerciales (SiCo) que incorpora grupos sulfónicos en la superficie se modificó con agentes sililantes. A tal efecto se utilizó: trimetilsilano y un agente perfluorado (Tabla 10).

Tabla 10 Soportes preparados por modificación de la sílice comercial SiCo

	Precursores	
	Cl-Si-(CH ₃) ₃ (g)	CF ₃ (CF ₂) ₅ -(CH ₂) ₂ Si(CH ₃) ₂ Cl (C ₁₀ H ₁₀ ClF ₁₃ Si) (g)
SiCoCl	1,25	--
SiCoPF	--	5

4.1 Determinación de las propiedades texturales de las sílices comerciales modificadas

Las propiedades texturales de las sílices comerciales modificadas se determinaron mediante las isotermas de adsorción de nitrógeno a -196 °C. Las isotermas de los compuestos son también del tipo IV de la clasificación de la IUPAC; (Figura 19) que son típicas de sólidos mesoporosos. Las isotermas presentan un bucle de histéresis del tipo H1 para los soportes SiCoCl y SiCoPF y una mezcla entre el tipo H1 y el H4 para el SiCo, a presiones relativamente elevadas (Figura 17). El tipo H1 se asocia a materiales porosos que consisten en aglomerados o empaquetamientos compactos de esferas aproximadamente uniformes dispuestas de forma regular y, por tanto, tienen distribuciones estrechas de tamaño de poro y el H4 a poros estrechos en forma de rendijas, por lo que se supone que en el caso del SiCo la forma se aproxima más al tipo H1.

Las tres muestras presentan un volumen de poro muy parecido (Tabla 11). La muestra SiC_0Cl tiene un volumen de poro ligeramente mayor posiblemente debido a que al sililar la superficie de las partículas individuales resultan ligeramente más separadas. Este efecto es mucho menos evidente en la muestra SiC_0PF , posiblemente porque el agente sililante perfluorado tiene un tamaño molecular sustancialmente mayor y, por lo tanto, la sililación resulta menos efectiva. Otra posibilidad es que el compuesto perfluorado haya taponado una fracción de los poros del sustrato.

Los valores correspondientes a la superficie específica (Tabla 6) muestran una caída al introducir los agentes sililantes. Este fenómeno es el resultado de varios efectos contrapuestos que compiten entre sí, tales como taponamientos, el recubrimiento de las partículas con el agente sililante, modificación de la densidad que sufren las partículas...

Tabla 11 Características texturales de los soportes

Soporte	Área específica BET (m^2/g)	Volumen de poro (ml/g)
SiC_0	251	0.38
SiC_0Cl	201	0.42
SiC_0PF	201	0.37

La distribución de tamaño de poro (Figura 19) también viene afectada por el tratamiento de sililación. Las muestras tratadas dan lugar a un aumento del tamaño de poro, debido posiblemente a que la presencia del agente sililante da lugar a una separación de las partículas de sílice. Esta interpretación está en línea con el aumento del volumen de poro (Tabla 6). El sólido SiC_0Cl tiene una distribución de poro más regular y un diámetro de poro ligeramente superior al de SiC_0PF . Esta observación se puede relacionar con el tamaño del agente sililante puesto que el tamaño molecular del agente perfluorado es

mayor y puede dar lugar a una sililación menos efectiva que el trimetilclorosilano debido a que el transporte difusional entre las partículas del soporte será más importante.

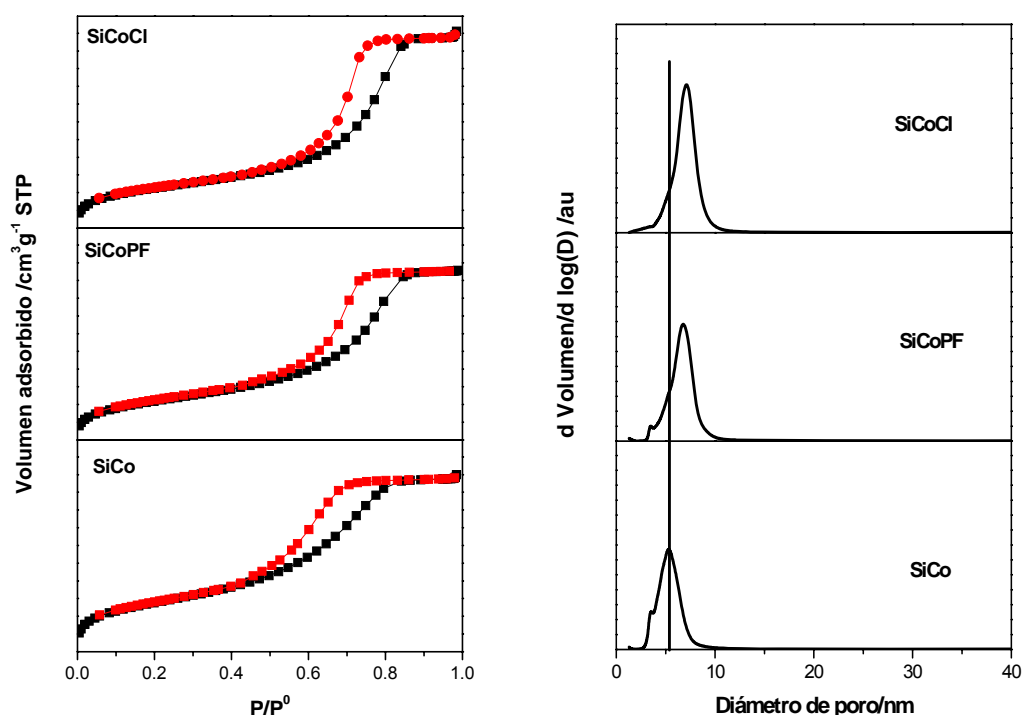


Figura 19 Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a -196 °C, y distribución de tamaño de poro determinados por el modelo BJH aplicado a la rama de desorción de las isothermas

4.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Se realizó igualmente el análisis termogravimétrico (TG) de las sílices modificadas con el objetivo de determinar las temperaturas de descomposición de los grupos sulfónicos (Figura 20). En los tres soportes (SiCo, SiCoCl y SiCoPF) se observa una pérdida de masa a baja temperatura (< 120 °C) que

se corresponde a la pérdida de agua. Esta pérdida es mucho menos pronunciada en los soportes SiC_0Cl y SiC_0PF debido a que su superficie es más hidrófoba y, por lo tanto, presenta menor cantidad de agua adsorbida en la superficie. En el soporte de referencia SiC_0 se aprecia una pérdida de masa pequeña alrededor de 300 °C, y que se atribuye a la descomposición de los grupos sulfónicos [8, 9], y en el caso de los dos soportes modificados SiC_0Cl y SiC_0PF , esa pérdida ocurre a temperatura más baja. A temperaturas más elevadas, superiores a 400 °C, se aprecia una pérdida de masa debido a la descomposición cadenas $-\text{CF}_2-$, muy intensa en la muestra SiC_0PF , que contiene grupos perfluorados del agente sililante. En el soporte SiC_0Cl la pérdida de masa es menos acusada y corresponde a la descomposición de las cadenas $\text{Si}-\text{CH}_3$.

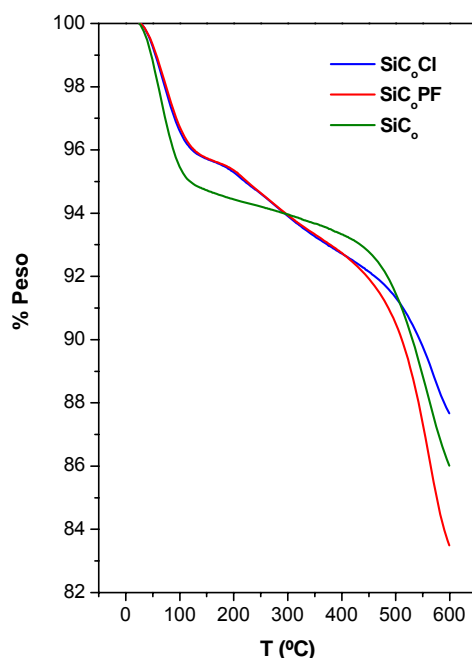


Figura 20 Perfiles TG en corriente de nitrógeno correspondientes a los soportes preparados a partir de la sílice XPO2407

5 Bibliografía

1. Dijs, I. J.; van Ochten, H. L. F.; van Walree, C. A.; Geus, J. W.; Jenneskens, L. W. *J. Mol. Catal. A: Chem*, **2002**, 188, 200.
2. VanRhijn, M.; DeVos, D. E.; Sels, B. F.; Bossaert, W. D.; Jacobs; P. A. *Chem. Commun.* **1998**, 317.
3. Bossaert, W. D.; DeVos, D. E.; VanRhijn, W. M.; Bullen, J.; Grobet, P. J.; Jacobs, P. A. *J. Catal.* **1999**, 182, 156.
4. Badley, R. D.; Ford, W. T. *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 5437
5. Cano-Serrano, E.; Campos-Martin, J. M.; Fierro, J. L. G. *Chem. Commun.*, **2003**, 246.
6. Wilson, K.; Lee, A. F.; Macquarrie, D. J.; Clark, J. H. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2002**, 228, 1273.
7. Rouquerol, J., Avnir, D., Firbridge, C. W., Everett, D. H., Haynes, J. H., Pernicone, N., Ramsay, J. D. F., Sing, K. S. W. Y Unger, K. K., *Pure Appl. Chem.*, **1994**, 66, 478.
8. Alvaro, M.; Corma, A.; Das, D.; Fornés, V.; García, H. *Chem. Commun.* **2004**, 956.
9. Alvaro, M.; Corma, A.; Das, D.; Fornés, V.; García, H. *J. Catal.* **2005**, 231, 48.

V. Catalizadores soportados de Pd en sílice funcionalizada

1	Optimización de la relación HBr/Pd	1
2	Variación de la concentración de paladio	7
3	Efecto de la modificación del grupo ácido de los catalizadores	11
4	Efecto de la modificación de la hidrofobicidad superficial	14
5	Catalizadores preparados a partir de sílices modificadas con precursores perfluorosulfónicos	20
6	Posibles interacciones Pd-HBr	22
7	Bibliografía	27

1 Optimización de la relación HBr/Pd

En el Capítulo III se estudió en cierto detalle el efecto de las variables de reacción de los catalizadores preparados utilizando resinas de intercambio iónico, como sustrato. El análisis de los datos permitió definir unas condiciones óptimas para un buen funcionamiento de los mismos en reacción, entre ellas se pueden citar la presión, la temperatura, el caudal y concentración de gases, que a su vez, se pueden extrapolar a cualquier catalizador. Sin embargo, la relación HBr/Pd óptima puede verse afectada por la diferente naturaleza del soporte empleado, principalmente porque modifique la interacción Pd-soporte. Por esta razón, en primer lugar se estudió la variación de la relación HBr/Pd con el objetivo de encontrar el valor óptimo para estos catalizadores. A tal efecto, se parte de la relación óptima encontrada para los catalizadores de resina de intercambio iónico (HBr/Pd=0.150 molar) sobre la que se realizó una modificación alrededor de este valor.

Para este propósito se optó por el catalizador Pd-SiCo-1, puesto que es el más fácil de preparar en cuanto que se parte de una sílice comercial SiC_o. Además, este catalizador posee un contenido de paladio de 0,97 % en peso y el espectro XPS de la región de energía del nivel Pd3d (Figura 1) muestra la presencia mayoritaria de paladio interaccionando con grupos sulfónicos. A ello hay que añadir el hecho ya comentado en el Capítulo III que resulta esencial mantener el paladio interaccionando con los grupos sulfónicos para que el rendimiento a peróxido de hidrógeno sea elevado [1].

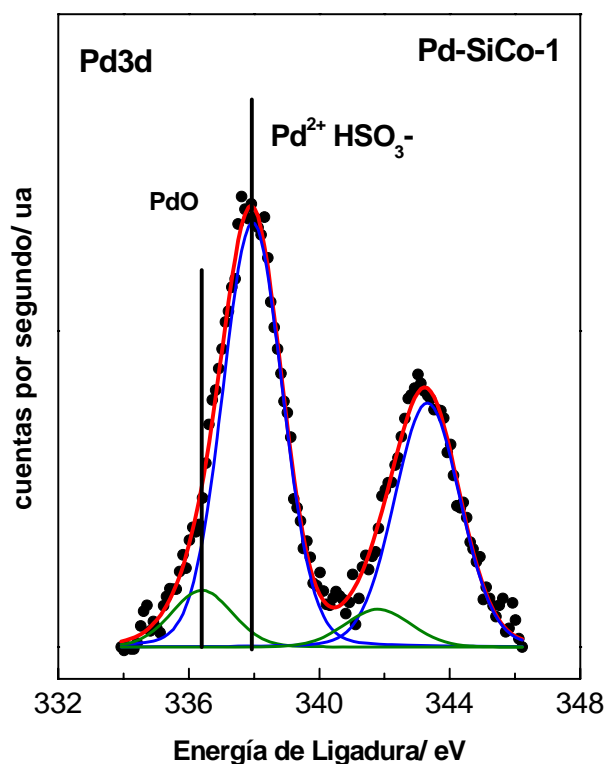


Figura 1 Espectro XPS de la región de energía del nivel Pd3d del catalizador PdSiCo-1

Las condiciones de reacción bajo las cuales se realizará el estudio de optimización son las mismas que las consideradas como optimas en el estudio de los catalizadores soportados en resinas de intercambio iónico:

- 9.5 MPa de presión
- 1500 rpm
- 150 g de metanol 100%

-
- 2500 mln/min de flujo total ($\text{H}_2:\text{O}_2:\text{N}_2$) (3,6 %:46,4 %:50 %)
 - 1.6 g de catalizador

Los valores de concentración de peróxido de hidrógeno en función del tiempo se ven alterados ligeramente cuando cambia la cantidad de promotor (HBr) empleado (Figura 2). Este efecto es más notable a tiempos largos de reacción, donde las diferencias son más claras. Los valores de concentración de peróxido de hidrógeno más elevados se obtienen cuando se trabaja con una relación $\text{HBr/Pd}=0.160$, aunque la mejora es poco marcada con respecto a lo observado para la relación $\text{HBr/Pd}=0.150$, que es la que se ha considerado como referencia.

La variación de la relación HBr/Pd sobre los perfiles de selectividad a peróxido de hidrógeno en función tiempo, determina diferencias más significativas (Figura 3). En todos los casos, se aprecia una disminución de la selectividad con el tiempo, o lo que ocurre simultáneamente una concentración de peróxido de hidrógeno más elevada. Sin embargo, la disminución de la selectividad es mucho más marcada en la región de valores HBr/Pd más bajos, siendo esta disminución muy ligera para las relaciones HBr/Pd más elevadas. Los valores más elevados de selectividad a peróxido de hidrógeno se alcanzan operando con la relación $\text{HBr/Pd}=0.160$. Estos datos indican claramente que al introducir HBr se reduce el consumo total de hidrógeno [2,3]. Sin embargo, la reducción de la formación de productos no es homogénea, de forma que la formación de agua se ve más afectada que la de peróxido de hidrógeno.

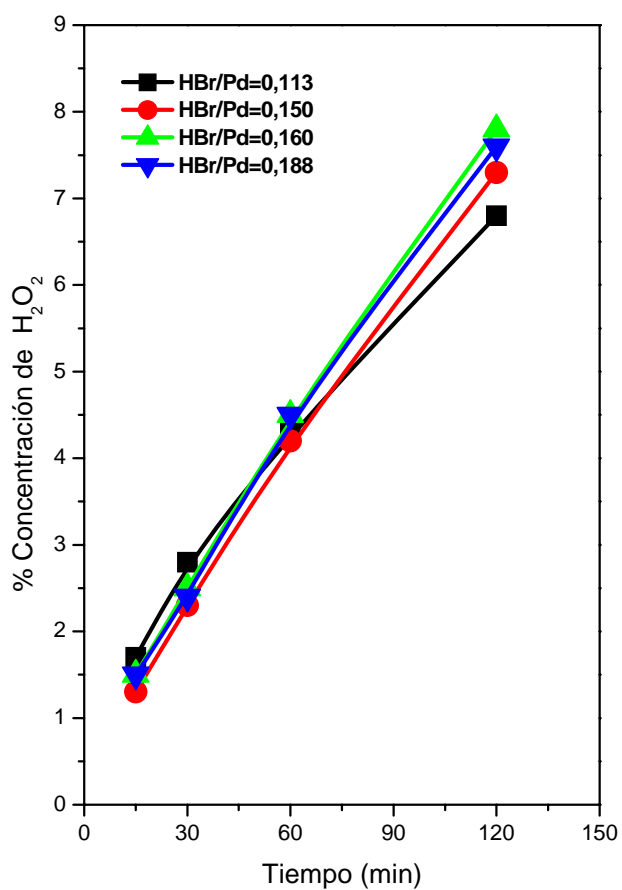


Figura 2 Evolución temporal de la concentración de peróxido de hidrógeno para diferentes relaciones HBr/Pd utilizando el catalizador PdSiC_0-1

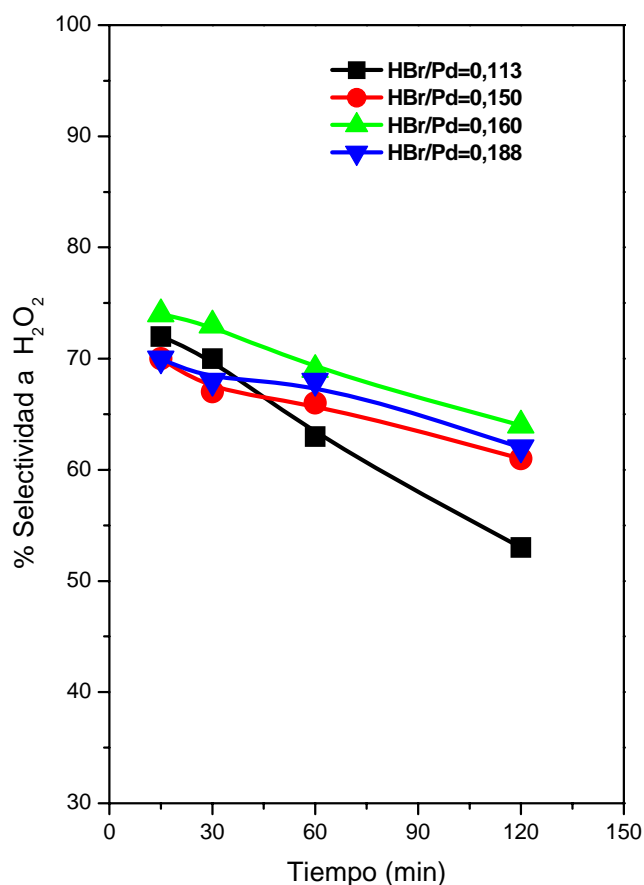


Figura 3 Evolución temporal de la selectividad a peróxido de hidrógeno para diferentes relaciones HBr/Pd utilizando el catalizador PdSiC_o-1

La comparación entre el catalizador de resina EG-2 y el catalizador de sílice PdSiC_o-1, utilizando idéntica relación HBr/Pd=0.150 (Figura 4) revela que la concentración con el catalizador de sílice es inferior que el obtenido con el catalizador de resina a cualquier tiempo de reacción. Igualmente se observaron diferencias en la selectividad ya que para el

catalizador de sílice se obtiene un 64 % de selectividad a 120 minutos de reacción, mientras que para el catalizador de resina se obtiene un 75 % en el mismo tiempo de reacción, tal y como se indicó en el Capítulo III. Este comportamiento puede justificarse examinando los datos presentados en la Figura 4. Se observa que a tiempos largos de reacción la línea se curva ligeramente cuando se utiliza el catalizador de sílice (PdSiCo-1). Esta tendencia puede indicar que el catalizador se modifica ligeramente y esto se traduce en pérdida de selectividad.

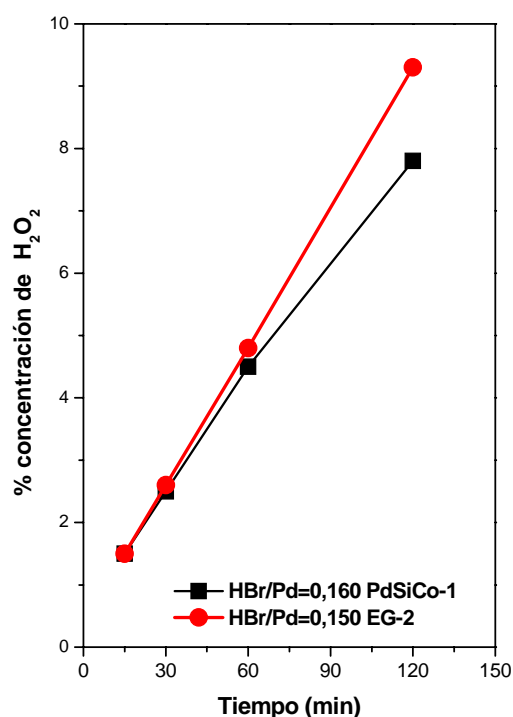


Figura 4 Variación de la concentración de peróxido de hidrógeno usando catalizadores de resina (EG-2) y de sílice (PdSiCo-1), bajo idénticas condiciones de reacción

2 Variación de la concentración de paladio

La capacidad de intercambio de estos soportes es mucho más elevada que el contenido de paladio presente en el catalizador, si bien esta capacidad de intercambio es inferior a la de las resinas. Por esta razón, se estudió la variación del contenido metálico en el soporte comercial.

Se observa que la cantidad de paladio incorporado es prácticamente la misma que la utilizada durante la preparación (Tabla 1) y, por lo tanto, la metodología de incorporación de la función metálica resulta muy efectiva. El contenido de paladio del catalizador PdSiC_o-1 es relativamente elevado y se corresponde con una relación Pd:S de 1:2. Teniendo en cuenta esta relación elevada ya no se considera apropiado sobrepasar la estequiometría de dos grupos sulfónicos por catión de paladio (II) (2 –SO₃⁻ : 1 Pd²⁺), lo que representa límite de intercambio.

Tabla 1 Catalizadores preparados a partir de la sílice comercial SiCo

Catalizador	PdAc ₂ (g) / 10 g soporte	% Pd nominal	%Pd
PdSiC _o -1d	0,430	2.04	1,92
PdSiC _o -1	0,215	1.02	0,97
PdSiC _o -2	0,107	0.51	0,50
PdSiC _o -3	0,054	0.26	0,26

Estos catalizadores se analizaron mediante la técnica XPS. Los espectros XPS de los catalizadores en la región de energía del nivel Pd3d (Figura 5 y Figura 6) muestran la presencia de dos componentes, una minoritaria a 337,2 eV que indica la presencia de paladio en forma de PdO y

una mayoritaria a unos 338,1 eV que corresponde a paladio iónico (Pd^{2+}) interaccionando con los grupos sulfónicos de la sílice. Estos resultados indican que la especie de paladio incorporado al catalizador adopta la estructura y entorno químico adecuado para que funcione bien en reacción [1]. Aunque la intensidad de los picos varía en función del contenido de paladio, estos datos indican claramente que el paladio se incorpora al soporte con el mismo tipo de especies cuando la concentración metálica se mantiene por debajo de la capacidad de intercambio.

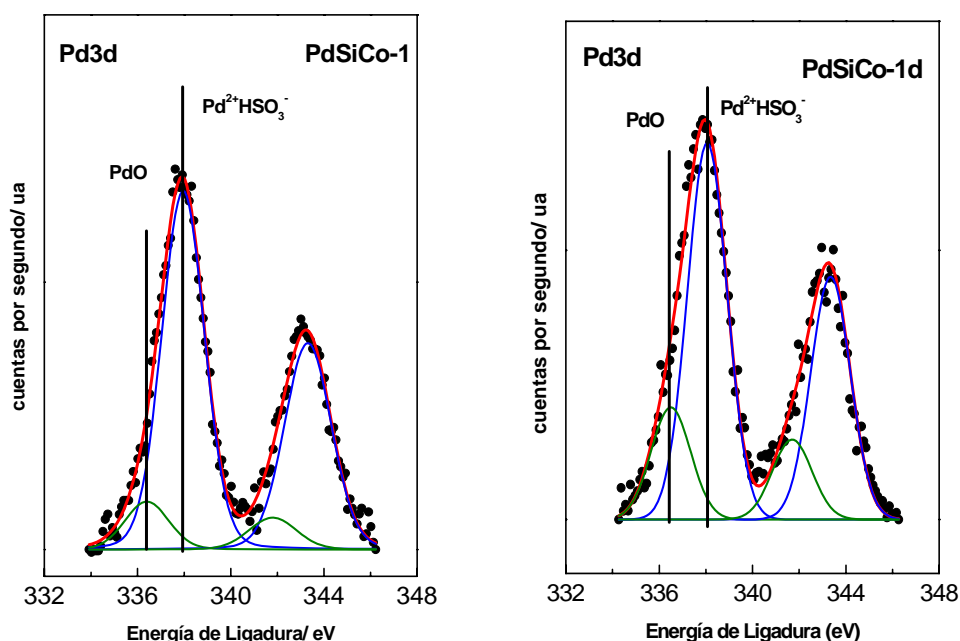


Figura 5 Espectro XPS de la región de energía del nivel Pd3d de los catalizadores preparados con diferente contenido de Pd ($\text{PdSiCo}_0\text{-1d}$, $\text{PdSiCo}_0\text{-1}$)

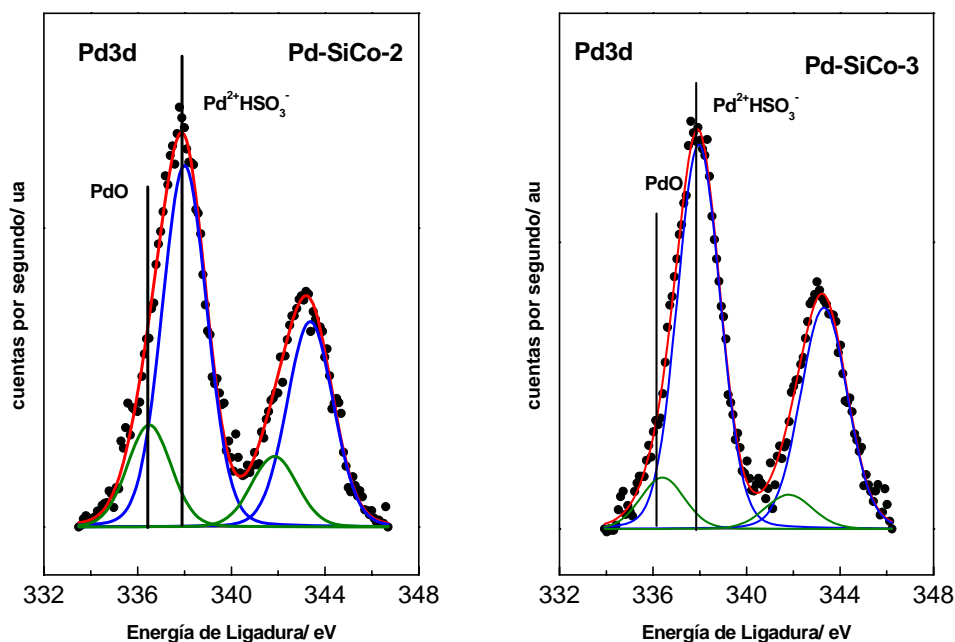


Figura 6 Espectro XPS de la región de energía del nivel Pd3d de los catalizadores preparados con diferente contenido de Pd (PdSiC₀-2, PdSiC₀-3)

Debido a que no existen diferencias notables entre las especies de paladio detectadas en los diferentes catalizadores se compara el comportamiento en reacción de los dos catalizadores con contenido de paladio más elevado PdSiC₀-1 y PdSiC₀-1d. Para hacer una comparación adecuada, se realizaron los experimentos añadiendo la misma cantidad de paladio al reactor, es decir, se añadió la mitad de peso del catalizador PdSiC₀-1d al reactor, pero manteniendo las demás condiciones estrictamente fijas.

Los perfiles de concentración de peróxido de hidrógeno y de selectividad a peróxido de hidrógeno frente al tiempo son idénticos para los dos experimentos (Figura 7). Este resultado es una prueba contundente de que el catalizador posee el mismo tipo de especies de paladio y, por tanto, el comportamiento catalítico es muy parecido en los dos catalizadores independientemente, de la concentración metálica de cada uno.

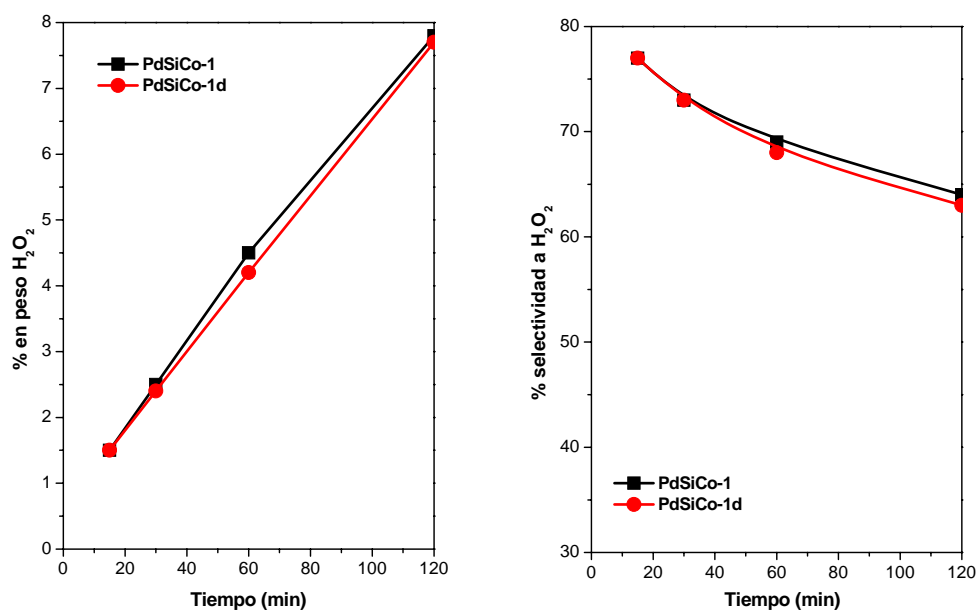


Figura 7 Variación de la concentración de /selectividad a peróxido de hidrógeno para los catalizadores preparados a partir de las sílices comerciales

3 Efecto de la modificación del grupo ácido de los catalizadores

Se dispone de dos soportes de sílice modificada cuya superficie se funcionalizó con grupos sulfónicos. Estos soportes, como se ha señalado, se diferencian en el tipo de grupo sulfónico incorporado. Los catalizadores se basan en el soporte "SiC_o" (PdSiC_o-1d y PdSiC_o-1) y los basados en grupos propilsulfónicos (E4-d y E-4), Tabla 2. Se conoce con detalle que la fuerza ácida de los grupos del tipo paratoluensulfónico es superior a la del grupo sulfónico unido a una cadena alquílica. Esta peculiaridad permite estudiar el efecto de la fuerza ácida de los grupos funcionales en el comportamiento en reacción de los catalizadores.

Se observa que la cantidad de paladio incorporado a los catalizadores PdSiC_o-1 y Pd-E4 es prácticamente la misma, tal y como se muestra en la Tabla 2. Sin embargo, la cantidad de paladio incorporada al catalizador Pd-E4d es inferior a la incorporada al PdSiC_o-1d. En todos los casos, como ya se ha comentado, esta cantidad es próxima a la nominal.

Tabla 2 Catalizadores preparados a partir de sílices comerciales

Catalizador	PdAc ₂ (g) / 10 g soporte	Soporte Sílice	% Pd nominal	%Pd
PdSiC _o -1d	0,430	SiC _o	2.04	1,92
PdSiC _o -1	0,215	SiC _o	1.02	0,97
Pd-E4d	0,430	E4	2.04	1,76
Pd-E4	0,215	E4	1.02	0,99

El espectro XPS en la región de energía del Pd3d de los catalizadores preparados con el soporte E4 es idéntico (Figura 8), y puede ajustarse a dos componentes. Una mayoritaria, cuya energía de ligadura de 338,0 eV, típica de Pd^{2+} rodeado de grupos sulfónicos y otra minoritaria a 336,1 eV, que indica la presencia de una pequeña cantidad de paladio en forma de PdO. Si se compara con los catalizadores PdSiC₆-1 y PdSiC₆-1d (Figura 5 y Figura 8), la proporción de paladio que no interacciona con grupos sulfónicos (336.1 eV) es más elevada en los catalizadores preparados con un soporte modificado con grupos sulfónicos unidos a una cadena alquílica (E4).

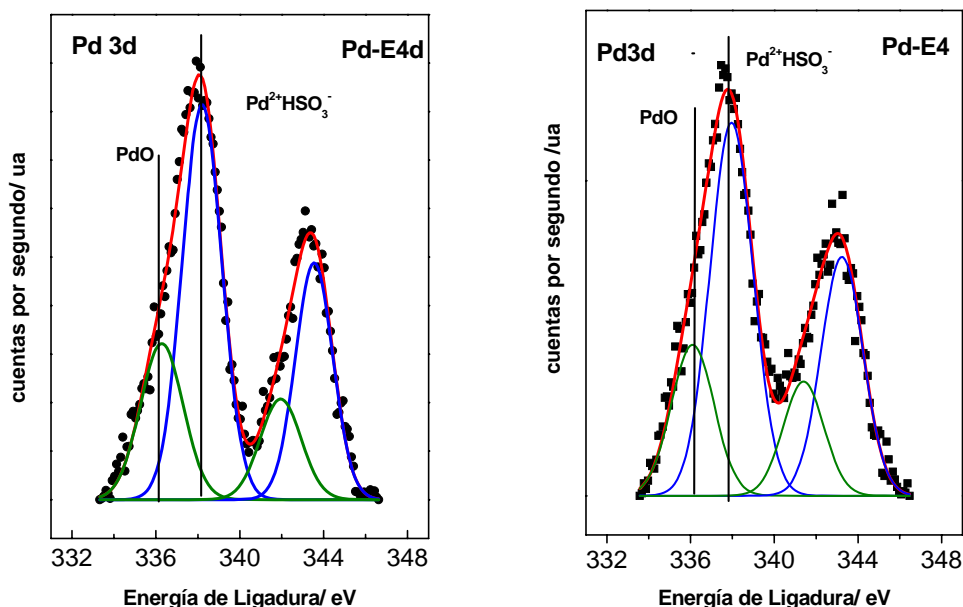


Figura 8 Espectro XPS en la región de energía del Pd3d de los catalizadores E-4 y E4-d

Los resultados de actividad se recopilan en la Figura 9. Se puede observar que a tiempos cortos de reacción el perfil de concentración de peróxido de hidrógeno que presenta el catalizador E4-d es prácticamente idéntico al que presenta el catalizador PdSiCo-1d (Figura 9). Sin embargo el rendimiento a peróxido de hidrógeno del catalizador E4-d decae de forma significativa a tiempos más largos de reacción (Figura 9). En cuanto a la selectividad, se observan grandes diferencias entre ambos catalizadores. La selectividad del catalizador E4-d es bastante más baja (10-18%), a cualquier tiempo de reacción, que la presentada por el catalizador PdSiCo-1d (Figura 9).

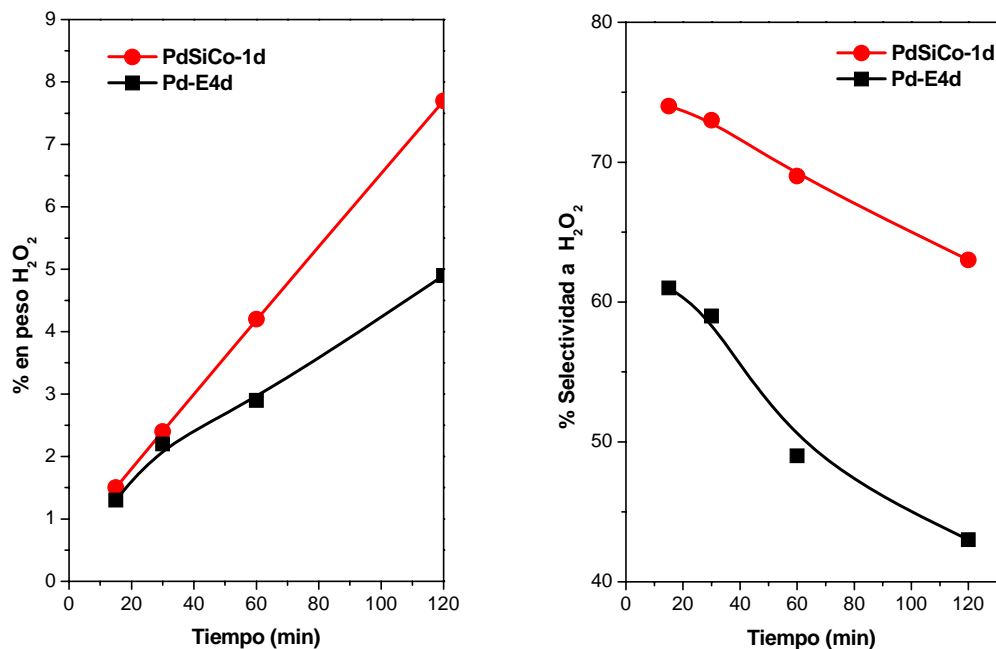


Figura 9 Variación de la concentración de H₂O₂ y la selectividad a H₂O₂ a lo largo del tiempo de reacción para los catalizadores con diferente grupo sulfónico (PdSiCo-1d y E4-d)

Los resultados obtenidos indican que la presencia del grupo fenilo unido a los grupos sulfónicos determina un mejor comportamiento en la reacción de síntesis de peróxido de hidrógeno. Hay que tener en cuenta que la fuerza ácida de los grupos sulfónicos unidos a un anillo aromático es mayor que la que presenta los grupos n-propilsulfónicos. Además en este último tipo de catalizadores se observa una mayor proporción de paladio que no interacciona con los grupos sulfónicos por lo que este tipo de paladio es más sensible a la reducción y, tal como se ha observado con los catalizadores soportados en resinas de intercambio iónico, la presencia de una proporción mayor de PdO disminuye la selectividad a peróxido de hidrógeno [1].

4 Efecto de la modificación de la hidrofobicidad superficial

Para poder estudiar el efecto del tratamiento superficial para aumentar la hidrofobicidad (sililación) se estudió el comportamiento catalítico de los catalizadores Pd-SiC₆H₄Cl, Pd-SiC₆H₄PF₆ y Pd-SiC₆H₄PF₆. Es de esperar que una sílice con una superficie más hidrófoba inhiba las reacciones secundarias principalmente la hidrogenación del peróxido de hidrógeno formado en la reacción directa ya que repelerá el peróxido de hidrógeno que se forme y se alejará de los centros de hidrogenación del H₂O₂.

Los catalizadores preparados se recopilan en la Tabla 3. Se aprecian diferencias en el contenido de paladio presente en el catalizador. El catalizador Pd-SiC₆H₄Cl presenta una cantidad de paladio que es idéntica a la

nominal, sin embargo el resto de los catalizadores preparados incorporan cantidad de paladio inferior.

Tabla 3 Catalizadores preparados a partir de sílices comerciales modificadas

Catalizador	AcPd (g)	Agente Sililante		%Pd
		Cl-Si-(CH ₃) ₃ (g)	CF ₃ (CF ₂) ₅ -(CH ₂) ₂ Si(CH ₃) ₂ Cl (C ₁₀ H ₁₀ ClF ₁₃ Si)(g)	
Pd-SiC ₀ Cl	0,430	1,25	--	2,04
Pd-SiC ₀ PF	0,430	--	5	1,37
Pd-SiC ₀ C ₄ d	0,430	SiC ₀ C ₄		1,20

La región de energía de los niveles Pd3d de los espectros XPS de estos catalizadores (Figura 10) muestran la presencia de dos componentes: una de ellas con energía de ligadura de 338,2 eV, típica de Pd²⁺ interaccionando con grupos sulfónicos, y una segunda a 336,2 eV que tiene su origen en paladio en forma de PdO. La proporción entre ambas especies varía de una muestra a otra. La especie mayoritaria en la muestra Pd-SiC₀C₄d es la que aparece a 338,2 eV, y esta proporción es muy parecida a la que se obtiene con el catalizador PdSiCo-1. Las diferencias más importantes se pueden observar en las muestras preparadas con los soportes de sílice sililados (Pd-SiC₀Cl y Pd-SiC₀PF). En estos sólidos se aprecia un aumento de la proporción de la especie de paladio de menor

energía de ligadura (Tabla 4) respecto al catalizador preparado con el soporte comercial sin sililar. Este aumento es más marcado en la muestra Pd-SiCoPF, en la que la especie de Pd que aparece a 336,2 eV es la mayoritaria (Tabla 4). Estos hechos indican que el tratamiento superficial de la sílice comercial con grupos hidrófobos dificulta la incorporación del paladio interaccionado con los grupos sulfónicos, con la segregación consiguiente de una proporción de paladio en forma de óxido. Este efecto es aún más marcado cuando el agente sililante es perfluorado.

Tabla 4 Especies de paladio observadas en los espectros XPS de los catalizadores

Catalizador	Energía de Ligadura Pd 3d _{5/2} (eV)
Pd-SiCo-1d	PdO (10) Pd ²⁺ HSO ₃ ⁻ (90)
Pd-SiCoC4d	PdO (10) Pd ²⁺ HSO ₃ ⁻ (90)
Pd-SiCoCl	PdO (20) Pd ²⁺ HSO ₃ ⁻ (80)
Pd-SiCoPF	PdO (85) Pd ²⁺ HSO ₃ ⁻ (15)

Los valores en paréntesis son porcentajes de pico

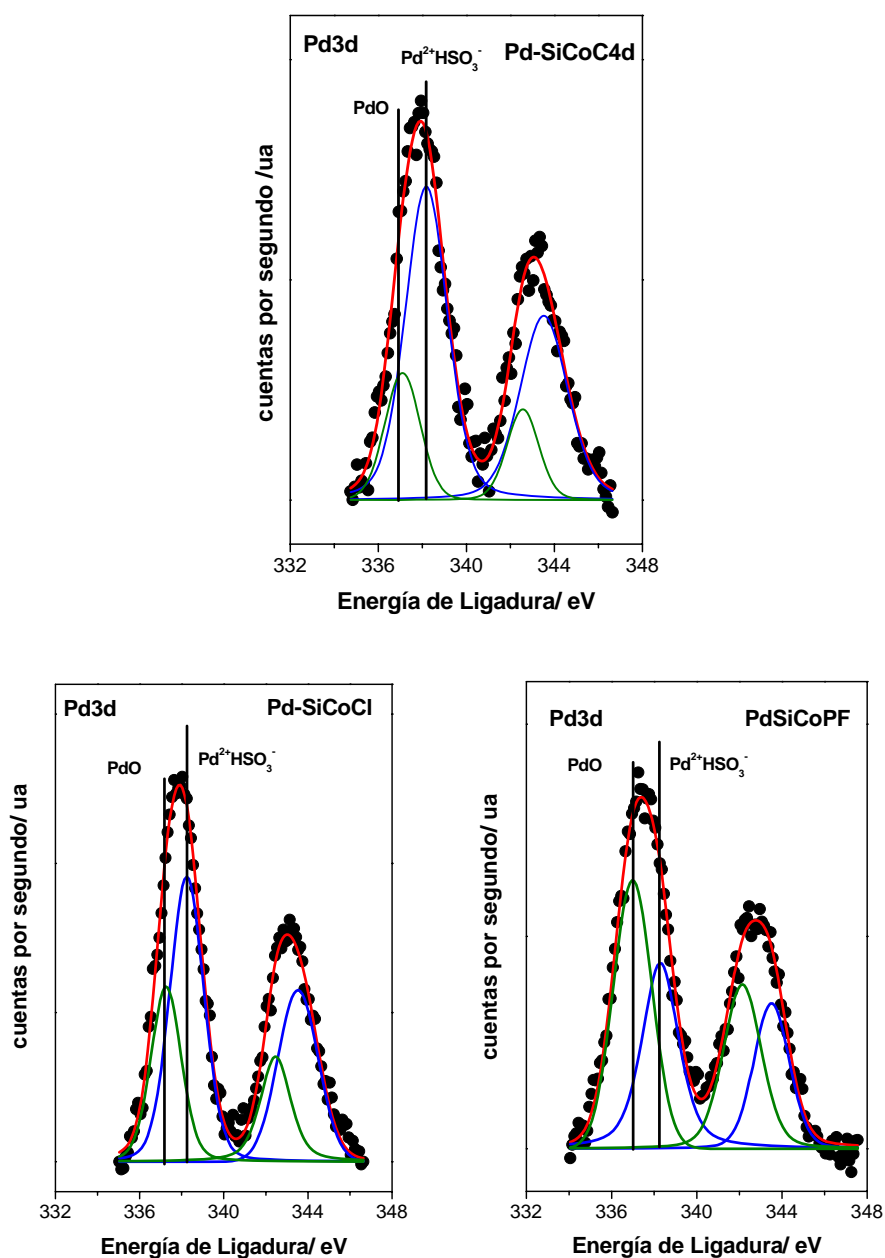


Figura 10 Espectro XPS en la región de energía del Pd3d de los catalizadores Pd-SiCoC₄d, Pd-SiCoCl y Pd-SiCoPF

Los perfiles de concentración de peróxido de hidrógeno (Figura 11) revelan que el catalizador PdSiC_o-1d sin modificar superficialmente proporciona el rendimiento más elevado. El catalizador Pd-SiC_oC₄d presenta un perfil de concentración de peróxido de hidrógeno similar al experimento de referencia, a tiempos cortos de reacción, si bien la producción de peróxido de hidrógeno decae ligeramente a tiempos más largos.

El comportamiento más sorprendente se obtiene con el catalizador Pd-SiC_oCl. En los primeros instantes de reacción este catalizador produce una pequeña cantidad de peróxido de hidrógeno, aunque a partir de los 30 minutos se aprecia un aumento de la concentración de H₂O₂ muy similar al experimento de referencia (pendiente). Por el contrario, esta tendencia no se apreció en la reacción de formación de agua.

El catalizador Pd-SiC_oPF presenta una cinética de formación de peróxido de hidrógeno bastante lineal pero más lenta que con el catalizador PdSiC_o-1d. Cabe destacar el hecho de que el análisis de XPS correspondiente al catalizador Pd-SiC_oPF (Figura 10) revela una cantidad notable de paladio en forma de PdO lo que explica este menor rendimiento. Sin embargo, no se observa desviación de la linealidad en la producción de peróxido de hidrógeno, tal como ocurre con los catalizadores que presentan mucho paladio en forma de óxido. Este comportamiento puede deberse a que en la preparación de este catalizador se ha utilizado como agente sililante el CF₃(CF₂)₅-(CH₂)₂Si(CH₃)₂Cl. Se sabe que los compuestos perfluorados son muy buenos disolventes de los gases de reacción, en especial el oxígeno, lo que permitiría mantener el paladio en forma de óxido.

Los perfiles de selectividad a H_2O_2 (Figura 11) indican un comportamiento muy similar al descrito para la concentración de peróxido de hidrógeno. La selectividad más elevada se alcanza para el experimento de referencia $\text{PdSiC}_0\text{-1d}$, un valor intermedio para el $\text{Pd-SiC}_0\text{PF}$ y uno menor para el $\text{Pd-SiC}_0\text{C}_4\text{d}$. El catalizador $\text{Pd-SiC}_0\text{Cl}$ presenta un perfil de selectividad muy extraño debido a su velocidad de formación de peróxido de hidrógeno muy baja a tiempos cortos de reacción. Una explicación posible de este comportamiento anómalo es que la superficie de la sílice tratada con trimetilclorosilano es bastante homogénea (Capítulo 4 de esta Memoria). La buena sililación hace que la superficie sea más difícil de mojar por el disolvente de reacción (metanol) y, por lo tanto, a tiempos cortos de reacción hay una dificultad importante de transporte de reactivos (H_2 y O_2) hasta la superficie del catalizador.

En resumen, se puede decir que los tres catalizadores $\text{Pd-SiC}_0\text{Cl}$, $\text{Pd-SiC}_0\text{PF}$ y $\text{PdSiC}_0\text{C}_4\text{d}$ presentan menos actividad en reacción que el catalizador $\text{PdSiC}_0\text{-1d}$ de referencia. Sobre la base de este comportamiento se puede intuir que los grupos $-\text{OH}$ de la superficie de la sílice parecen influir positivamente, bien en la preparación del catalizador debido a que se obtiene menor contenido de PdO en el catalizador de referencia $\text{PdSiC}_0\text{-1d}$, o bien en el comportamiento del catalizador en reacción.

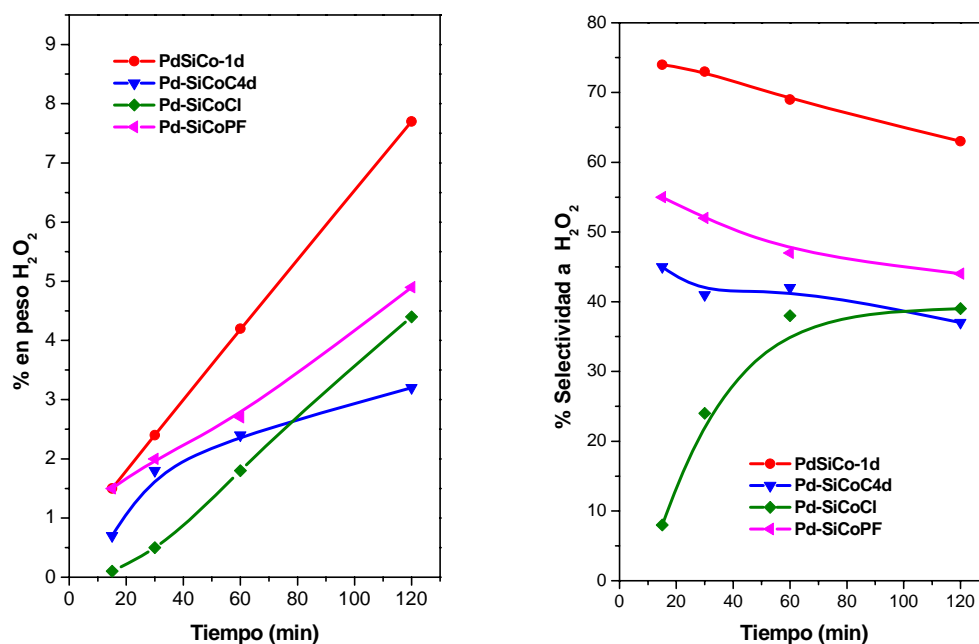


Figura 11 Variación de la concentración de H_2O_2 y selectividad a H_2O_2 en función del tiempo para los catalizadores PdSiCo-1d, Pd-SiCoC4d, Pd-SiCoCl, Pd-SiCoPF y Pd-SiCoC4d

5 Catalizadores preparados a partir de sílices modificadas con precursores perfluorosulfónicos

Se ha intentado incorporar paladio a los soportes preparados a partir de sílices modificadas con precursores perfluorosulfónicos. El soporte preparado a partir de la sultona (SiSu) no incorpora paladio al catalizador (Tabla 5). Este fenómeno está relacionado con la pérdida de los grupos ácidos que sufre este catalizador cuando se pone en contacto con

disolventes polares debido a que, como se describió en el capítulo 4 de esta Memoria, el azufre incorporado a la superficie no se une por enlace químico sino que queda débilmente adsorbido por lo que al preparar el catalizador se producirá su lixiviación a la fase líquida.

El soporte preparado con sultona y el agente sililante perfluorado (SiSuPF), si incorpora paladio pero en una cantidad muy pequeña (Tabla 5). Este soporte no sufre lixiviación de los grupos ácidos, por lo que no se puede atribuir a la disolución de los grupos ácidos. Sin embargo, como se indicó en el capítulo 4 de esta Memoria, no todos los grupos ácidos de este soporte resultan accesibles a los reactantes. Ello se debe a que los grupos ácidos están parcialmente cubiertos por el agente sililante, por lo que solo una parte de tales grupos puede interaccionar con el paladio y, por lo tanto, la incorporación de paladio se ve dificultada.

Tabla 5 Catalizadores preparados a partir de sílices modificadas con precursores perfluorosulfónicos

Catalizador	AcPd (g)	Precusores		%Pd
		$\text{C}_3\text{F}_6\text{O}_3\text{S}$ (sultona)(g)	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5-(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ClF}_{13}\text{Si}$)(g)	
Pd-SiS_u	0,215	1	--	0
Pd-SiS_uPF-1	0,215	1	2	0,26

El espectro XPS, correspondiente al Pd-SiS_uPF-1, Figura 12, presenta muy baja señal en concordancia con el contenido de paladio. Se pudo apreciar la presencia de una componente a 336,0 eV que indica la

presencia de paladio en forma de PdO. Estos datos indican que el catalizador obtenido no es viable para ser utilizado en reacción.

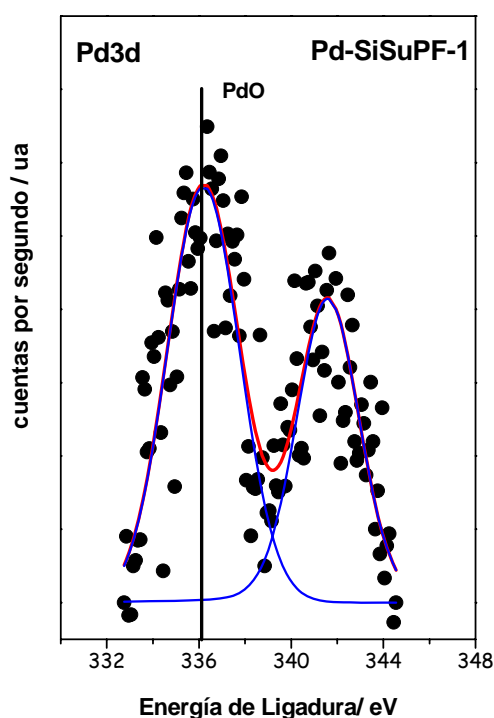


Figura 12 Espectro XPS en la región de energía del Pd3d del catalizador Pd-SiS_uPF-1

6 Posibles interacciones Pd-HBr

Se ha realizado un estudio de la interacción entre el promotor (HBr) sobre el paladio incorporado en los catalizadores. Para este fin, se utilizó el catalizador de sílice PdSiC_o-1d, que es el que presenta el mejor

comportamiento en reacción, tal y como se ha indicado en los apartados anteriores. Este estudio se realizó con un catalizador de sílice en vez de otro de resina, porque la sílice es rígida y se evitan los problemas de hinchamiento que ocurren cuando se opera con la resina. Además, en reacción se trabaja con resina embebida en metanol y esta capa de metanol protege el paladio depositado en la superficie de la resina, por lo que al hacerle el pretratamiento (ultraltovacío), para analizarlo por XPS, las interacciones existentes pueden verse modificadas, algo que no ocurre en el catalizador de sílice.

Este catalizador se puso en contacto con metanol bajo agitación durante 24 h. En un experimento se utilizó HBr y en otro no y las cantidades de metanol y promotor se extrapolaron de la reacción en la que normalmente se emplea este catalizador. El catalizador se filtró y se secó en la estufa a 60 °C durante 18 h. Las tres muestras se analizaron mediante XPS para estudiar la modificación de las especies de paladio presentes en el catalizador.

La región de energía del nivel Pd3d del paladio de las tres muestras presentan el desdoblamiento spin-orbita característico $\text{Pd}3d_{5/2}/\text{Pd}3d_{3/2}$ (Figura 13) si bien las conclusiones de las características químicas se deducen del pico más intenso que corresponde al $\text{Pd}3d_{5/2}$. Se observan tres picos que corresponden a tres especies distintas de paladio. El pico de energía de ligadura más elevada, situado a 338,0 eV es típico del paladio interaccionando con grupos sulfónicos, el de energía de ligadura intermedia situado a 337,2 eV corresponde al paladio en forma de óxido de paladio, y 336,2 eV corresponde a paladio en forma de Pd^0 .

El catalizador PdSiC₀-1d fresco presenta prácticamente todo el paladio incorporado interaccionando con los grupos sulfónicos de la sílice (Tabla 6). Al tratar este catalizador con metanol se observa la aparición de paladio metálico (Pd⁰) y PdO, lo cual es predecible puesto que el metanol es un agente reductor. Sin embargo, cuando se trata este mismo catalizador con metanol y HBr (condiciones de reacción), se observa una reducción en la cantidad de paladio en forma de Pd⁰ (Tabla 6). Esta observación indica claramente que la presencia de HBr inhibe en cierta medida la reducción del paladio.

Por otra parte, la relación atómica superficial medida por XPS (Tabla 6), muestra una disminución de la relación Pd/S en las dos muestras tratadas con respecto al catalizador fresco. Este hecho indica que se ha producido una sinterización del paladio.

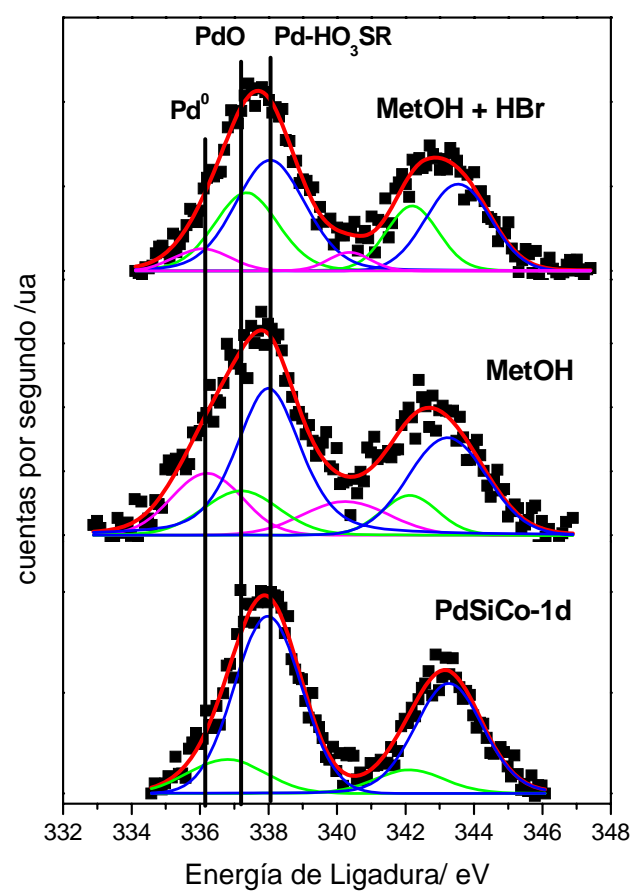


Figura 13 Espectros XPS del nivel Pd³⁺ del catalizador PdSiCo-1d, fresco y tratado

Tabla 6 Energías de ligadura (eV) y relaciones atómicas (XPS) correspondientes al catalizador PdSiC_o-1d

	Pd 3d	Pd/S
PdSiC_o-1d (fresco)	336,8 (18)*	0,160
	338,0 (82)	
Si-MeOH	336,2 (23)	0,143
	337,2 (18)	
	338,0 (59)	
Si-MeOH+HBr	336,0 (9)	0,125
	337,3 (39)	
	338,0 (62)	

* Los valores en paréntesis son porcentajes de pico

7 Bibliografía

1. G. Blanco-Brieva, E. Cano-Serrano, J. M. Campos-Martin, J. L. G. Fierro, *Chem Commun.* **2004**, 1184–1185.
2. R. Burch, P. R. Ellis, *Appl. Catal. B: Environ.*, **2003**, 42(2), 203-211.
3. S. Chinta, J. H. Lunsford, *J. Catal.* **2004**, 225, 249–255.
4. V. R. Choudhary, C. Samanta, T.V. Choudhary, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 260, **2006**, 115.
5. C. Samanta, V. R. Choudhary, *Appl. Catal. A: Gen.* 326 **2007**, 28-36.

VI. Conclusiones

Conclusiones

A partir de los datos obtenidos en la preparación, caracterización y medida de la actividad de los catalizadores de paladio en la reacción de producción de peróxido de hidrógeno por reacción directa entre el hidrógeno y el oxígeno, se establecen una serie de conclusiones que se enumeran a continuación:

1. Los catalizadores de paladio soportados sobre resinas de intercambio iónico con grupos sulfónicos, son activos y selectivos en la síntesis directa de peróxido de hidrógeno en disoluciones neutras.
2. Los datos de caracterización indican que la presencia de nanopartículas de paladio que interaccionan fuertemente con los grupos sulfónicos del soporte favorecen el rendimiento hacia peróxido de hidrógeno. Este comportamiento tiene su origen en la mayor dificultad para reducir este tipo de especies de paladio comparada con la relativa facilidad con que lo hace el óxido de paladio segregado.
3. La presencia de una gran cantidad de agua en las resinas de intercambio iónico, antes de la incorporación de paladio, resulta perjudicial para la obtención de catalizadores muy eficientes en la síntesis directa de peróxido de hidrógeno. Por lo tanto, para la preparación de catalizadores Pd/resina, es necesario secar previamente la resina para que el paladio incorporado pueda interaccionar con los grupos sulfónicos de su superficie y no en forma de PdO, que es más susceptible de reducirse a Pd⁰ lo que favorecerá reacciones secundarias no deseadas con formación de agua como producto de oxidación.

-
4. Las condiciones de reacción influyen marcadamente sobre el rendimiento a peróxido de hidrógeno. Las mejores condiciones encontradas para la síntesis directa de peróxido de hidrógeno, utilizando catalizadores de paladio sobre resinas de intercambio iónico son: $P = 95$ bar, $T = 40$ °C, flujo total de gases 2500 mLn/min, volumen disolución = 190 mL, masa de catalizador = 1.6 g, y una concentración de gases a la entrada del reactor de $N_2/O_2/H_2 = 50.0/46.4/3.6$. Además se requiere mantener un elevado consumo de hidrógeno para obtener selectividad elevada hacia peróxido de hidrógeno.
 5. La cantidad de promotor influye en gran medida en el comportamiento del catalizador en reacción. Existe una relación HBr/Pd óptima (0,150) que maximiza el rendimiento hacia peróxido de hidrógeno. Esta concentración determina una formación de agua en menor extensión, al mismo tiempo que la formación de H_2O_2 , es decir favorece la selectividad a peróxido de hidrógeno.
 6. La concentración de oxígeno a la entrada del reactor incide de forma esencial sobre la actividad catalítica. Se ha encontrado una concentración de O_2 óptima de 46,4% que maximiza el rendimiento a peróxido de hidrógeno. Esta concentración de oxígeno es mucho más elevada que la correspondiente a la relación estequiométrica con el hidrógeno (1:1). Esto se debe a que se requiere mantener una concentración de oxígeno suficientemente elevada en la superficie del catalizador, para evitar la formación de especies de paladio reducidas que, a su vez, favorecen reacciones secundarias de formación de agua. Esta concentración, a su vez, no puede ser muy elevada para evitar que se sature la superficie del catalizador, lo que impediría el acceso de hidrógeno a los centros activos.

-
7. La cantidad de agua inicial, hasta un 4% en peso, en la fase líquida no incide de manera muy marcada en los valores de rendimiento hacia peróxido de hidrógeno.
 8. La concentración de paladio en el catalizador no tiene una influencia muy marcada sobre el rendimiento en reacción, siempre que la mayor parte del Pd que se haya incorporado interaccione con los grupos sulfónicos. De los catalizadores preparados con diferente carga de paladio, el que mejor comportamiento presenta es el denominado EG-2 que posee aproximadamente 1.5 % en peso de Pd.
 9. Un catalizador comercial (Rohm & Haas (CH-28)), de características químicas similares a los preparados en esta Memoria opera igualmente en la síntesis directa de peróxido de hidrógeno, si bien este catalizador comercial es menos activo en reacción que el catalizador EG-2.
 10. El catalizador comercial CH-28 permite operar con concentraciones de oxígeno más bajas que con el catalizador EG-2. Esto se debe a que al operar con concentraciones de oxígeno menores la pérdida de selectividad a peróxido de hidrógeno es más baja en el catalizador comercial que en el preparado en el laboratorio.
 11. El estudio del efecto de la agitación sobre el catalizador CH-28 revela que cuando se pulveriza, se obtienen valores de selectividad más bajos. Este comportamiento indica que el paladio no está distribuido de forma homogénea, y que la ruptura de las partículas hace que entren en juego la fracción interna del catalizador la cual influye de forma negativa sobre la reacción.

-
12. Se han introducido grupos funcionales ácidos mediante anclaje de grupos tiol a la superficie de una sílice y su posterior oxidación a grupos sulfónicos utilizando peróxido de hidrógeno como oxidante. Se consigue un elevado grado de oxidación de los grupos tiol mediante la reacción con peróxido de hidrógeno a 60 °C.
 13. La naturaleza del precursor siloxano influye en la estabilidad térmica de los grupos sulfónicos. Así, los sólidos modificados con MPTMS presentan una mayor resistencia a la temperatura que los preparados con MPMDMS.
 14. No todos los grupos sulfónicos detectados por las técnicas de caracterización son accesibles en reacción. Es necesario determinar la accesibilidad de los grupos ácidos mediante medias de capacidad de intercambio o también mediante reacciones modelo. La naturaleza del precursor de azufre es un factor importante que influye en la cantidad de azufre expuesto. Los soportes preparados con MPTMS presentan una mayor proporción de azufre accesible que los preparados con MPMDMS.
 15. La acidez que presentan los soportes funcionalizados de sílice, por incorporación de precursores siloxano, se debe a los grupos sulfónicos resultantes de la oxidación de los grupos tiol y no a la presencia de ácido sulfúrico adsorbido durante la preparación. Esta distinción resultó evidente con las medidas de envejecimiento en metanol puesto que no se detectaron pérdidas de los grupos ácidos incorporados por lixiviación.
 16. Se prepararon soportes con grupos ácidos perfluorosulfónicos. La caracterización por diferentes técnicas físico-químicas confirma la incorporación de grupos sulfónicos a la superficie de la sílice, tanto en presencia como en ausencia de un agente perfluorado.

-
17. El soporte que contiene únicamente grupos perfluoro-sulfónicos (SiSu), presenta una elevada actividad catalítica en la reacción modelo de esterificación de metanol. Esto se debe a que el soporte SiSu sufre pérdida total de azufre por lixiviación (catálisis homogénea). Por esta razón, no se considera un soporte adecuado para la preparación de catalizadores con paladio puesto que perdería los grupos sulfónicos durante la preparación.
 18. El soporte que contiene grupos perfluoro-sulfónicos y un compuesto perfluorado (SiSuPF-1) no sufre pérdida de grupos ácidos por lixiviación, pero presenta una actividad mucho menor en la reacción modelo de esterificación de metanol que la que corresponde a su contenido de azufre. Por lo tanto, se puede indicar que no todos los grupos ácidos detectados por XPS son accesibles a los reactivos.
 19. Se ha modificado la superficie de una sílice comercial que contiene grupos ácidos con grupos sililantes. Las diferentes técnicas de caracterización empleadas indican que se ha realizado la modificación superficial sin afectar a los grupos sulfónicos.
 20. Los catalizadores de paladio soportados sobre sílice funcionalizada con grupos sulfónicos en la superficie son activos y selectivos en la síntesis directa de peróxido de hidrógeno en disoluciones neutras.
 21. El contenido de metal en el catalizador no tiene una influencia significativa sobre la producción de peróxido de hidrógeno, siempre y cuando el paladio se haya incorporado de forma adecuada y que interaccione con los grupos sulfónicos de su superficie y no en forma de PdO.

-
22. Al igual que con los catalizadores de resinas de intercambio iónico, también existe una relación entre la cantidad de promotor y el rendimiento a peróxido de hidrógeno. La relación HBr/Pd óptima es 0,150 molar.
 23. El rendimiento a peróxido de hidrógeno obtenido con los catalizadores de resinas de intercambio iónico es más elevado que el obtenido con los soportados en sílices funcionalizadas, al menos en condiciones de reacción empeladas en este estudio.
 24. La fortaleza ácida de los grupos sulfónicos presentes en el soporte de sílice funcionalizada, favorece el rendimiento a peróxido de hidrógeno. Así el rendimiento a peróxido de hidrógeno es más elevado con los catalizadores preparados sobre soportes con grupos sulfónicos unidos a anillos aromáticos (mayor fuerza ácida) que con los que presentan grupos sulfónicos unidos a cadenas alquílicas (menor fuerza ácida).
 25. La modificación superficial de la superficie de los soportes con agentes sililantes para hacerla más hidrófoba dificulta la incorporación del paladio que va a interaccionar con los grupos sulfónicos de la superficie favoreciendo, por el contrario, la formación de especies del tipo PdO. Por lo tanto, estos catalizadores son menos eficientes en la síntesis directa de peróxido de hidrógeno.
 26. La interacción entre el promotor (Br^-) y el paladio disminuye la reducibilidad del paladio con respecto al catalizador que no incorpora promotor.

Anexos

Publicaciones derivadas de la tesis

E. Cano-Serrano, **G. Blanco-Brieva**, J. M. Campos-Martin, J. L. G. Fierro
"Acid -Functionalized Amorphous Silica by Chemical Grafting-Quantitative Oxidation
of Thiol Groups" *Langmuir* 19(18) (2003) 7621-7627.

Langmuir 2003, 19, 7621–7627

7621

Acid-Functionalized Amorphous Silica by Chemical Grafting—Quantitative Oxidation of Thiol Groups

E. Cano-Serrano, G. Blanco-Brieva, J. M. Campos-Martin, and J. L. G. Fierro*

*Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, c/ Marie Curie, s/n, Cantoblanco,
28049 Madrid, Spain*

Received March 26, 2003. In Final Form: July 4, 2003

This work describes the synthesis and structural features of functionalized amorphous silica with sulfonic acid groups. The approach followed involved the condensation of (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane or (3-mercaptopropyl)methyltrimethoxysilane and/or phenyltrimethoxysilane on the hydroxyl groups of the silica substrate followed by oxidation with hydrogen peroxide. This oxidation reaction was effective, although some leaching of sulfur occurred, and the amount of S released depended on the hydrophobicity of the surface and the temperature of the treatment. The extent of oxidation of the thiol precursor, determined by photoelectron spectroscopy (XPS), was moderate at ambient temperature and much more effective at 333 K. The XPS technique proved to be extremely useful not only to discriminate between the $-SH$ and $-SO_3H$, whose chemical shifts differ by 5 eV, but also to quantify the proportion of these species and hence the conditions that make the oxidation process quantitative. The solid samples prepared according to this grafting–oxidation methodology exhibited strong acid sites, as revealed by their performance in the esterification reaction of acetic acid by methanol in liquid phase. Activity data indicated that the reaction is accelerated in the presence of the sulfonic acid-functionalized silica catalyst, being higher than that of the reference Nafion silica composite. Finally, this grafting procedure and the methodologies to quantify and test these acid-functionalized silica materials can be applied to other substrates.

Introduction

Functionalized amorphous silica surfaces are of great interest owing to their potential applications in environmental and industrial processes. This potential derives from the fact that the covalently anchored functional groups on the silica cause its surface to have specific attributes, such as a stereochemical configuration, binding sites, charge density, and acid–base or redox properties.^{1–5} Recent developments have been made in the mesoporous ordered silica (MOS) family incorporating organic groups using either sol–gel methodology^{6–8} or postgrafting techniques.^{3,9} This chemistry has been successfully exploited to prepare pure Brønsted sulfonic acid-functionalized mesoporous silica, i.e., MCM-41 materials^{10–13} or amorphous silica.^{14–18}

Within this framework, our aim in the present work followed two directions: (i) modification of an amorphous silica surface by covalent anchoring of thiol-containing molecules followed by careful oxidation under specific reaction conditions, and (ii) testing the acid function developed on the silica surface in a liquid-phase catalyzed reaction. Concerning objective (i), it should be emphasized that techniques for synthesizing sulfonic acid-functionalized silica use a thiol route, grafting, or the sol–gel route, followed by thiol group oxidation, but no attention has been paid to the oxidation step, giving incomplete oxidation,¹⁹ or disulfide species $S-S$.¹⁵ In fact, the oxidation of thiol groups does not quantitatively yield sulfonic groups, which is detrimental for acid-catalyzed reactions. By using a highly surface-sensitive technique, such as photoelectron spectroscopy, here we were able to quantify the percentage of oxidation of thiol to sulfonic acid groups and, as an extension, to define the precise methodology to be used for the oxidation reaction to be quantitative.

As a test reaction for the acid function, we selected an esterification reaction taking place in liquid phase. Esterification of carboxylic acids with alcohols belongs to classical chemical reactions, whose kinetics and equilibria have been investigated along the history of physical chemistry. Currently, organic esters are valuable intermediates in several branches of the chemical industry. Esterification proceeds in both the absence and the presence of an added catalyst. In the absence of a catalyst, the reaction, however, is extremely slow since its rate depends on autoprotolysis of the carboxylic acid. Therefore, esterifications are carried out in the presence of an acid catalyst, which acts as a proton donor to the carboxylic acid. Typical homogeneous acid catalysts are inorganic

* To whom correspondence may be addressed. Fax: +34 915854760. E-mail: jlgfiero@icp.csic.es. <http://www.icp.csic.es/eng/index.htm>.

- (1) Scherbaum, K. D. *Science* 1994, 265, 1413.
- (2) Sayari, A. *Chem. Mater.* 1996, 8, 1840.
- (3) Feng, X.; Fryxell, G. E.; Wang, L.-Q.; Kim, A. Y.; Liu, J.; Kemner, K. M. *Science* 1997, 276, 923.
- (4) Wight, A. P.; Davis, M. E. *Chem. Rev.* 2002, 102, 3589.
- (5) Dils, I. J.; van Ochten, H. L. F.; van Walree, C. A.; Geus, J. W.; Jenneskens, L. W. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2002, 188, 200.
- (6) Macquarrie, D. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1996, 1961.
- (7) Melero, J. A.; Stucky, G. D.; van Grieken, R.; Morales, G. *J. Mater. Chem.* 2002, 12, 1664.
- (8) Shen, J. G. C.; Herman, R. G.; Klier, K. J. *Phys. Chem. B* 2002, 106, 9975.
- (9) Mercier, L.; Pinnavaia, T. J. *Chem. Mater.* 2000, 12, 188.
- (10) VanRijn, M.; DeVos, D. E.; Sels, B. F.; Bossaert, W. D.; Jacobs, P. A. *Chem. Commun.* 1998, 317.
- (11) Bossaert, W. D.; DeVos, D. E.; VanRijn, W. M.; Bullen, J.; Grobet, P. J.; Jacobs, P. A. *J. Catal.* 1999, 182, 156.
- (12) Margolese, D.; Melero, J. A.; Christiansen, S. C.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Chem. Mater.* 2000, 12, 2448.
- (13) Diaz, I.; Marquez-Alvarez, C.; Mohino, F.; Perez-Poriente, J.; Sastre, E. *J. Catal.* 2000, 193, 283.
- (14) Badley, R. D.; Ford, W. T. *J. Org. Chem.* 1989, 54, 5437.
- (15) Harmer, M. A.; Sun, Q.; Farneth, W. E. *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 7708.
- (16) Harmer, M. A.; Sun, Q.; Farneth, W. E. *J. Catal.* 1996, 118, 62.

- (17) Harmer, M. A.; Sun, Q.; Michalczyk, M. J.; Yang, Z. *Chem. Commun.* 1997, 1803.
- (18) Cano-Serrano, E.; Campos-Martin, J. M.; Fierro, J. L. G. *Chem. Commun.* 2003, 246.
- (19) Wilson, K.; Lee, A. F.; Macquarrie, D. J.; Clark, J. H. *Appl. Catal., A* 2002, 228, 1273.

G. Blanco-Brieva, E. Cano-Serrano, J. M. Campos Martin, J. L. G. Fierro
 "Direct synthesis of hydrogen peroxide solution with palladium-loaded sulphonic acid polystyrene resins". Chem. Commun. (2004) 1184-1185

COMMUNICATION

ChemComm
 www.rsc.org/chemcomm

Direct synthesis of hydrogen peroxide solution with palladium-loaded sulfonic acid polystyrene resins

Gema Blanco-Brieva, Encarnación Cano-Serrano, Jose M. Campos-Martin and Jose L. G. Fierro*
 Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Marie Curie, s/n, Cantoblanco, 28049 Madrid, Spain.
 E-mail: jlgfierro@icp.csic.es; Fax: +34 915854760; http://www.icp.csic.es/eac/index.htm

Received (in Cambridge, UK) 19th February 2004, Accepted 29th March 2004
 First published as an Advance Article on the web 22nd April 2004

Anchorage of Pd^{II} ions into mesoporous ion-exchange resins functionalized with sulfonic groups is highly effective for the direct synthesis of hydrogen peroxide using methanol as a solvent at 313 K. The high performance of these catalytic systems is due to the ability of sulfonic acid groups of the resin to interact and stabilize Pd^{II} ions without further reduction to metallic palladium, as revealed by photo-electron spectroscopy.

Hydrogen peroxide is a clean oxidizing agent that is useful for a large variety of processes, such as use as a whitening agent in the textile or paper industries, as a disinfectant, and as basic product in the chemical industry, e.g. in the production of peroxide compounds (sodium perborate, sodium percarbonate, metallic peroxides or percarboxylic acids), in oxidation reactions (manufacture of amino oxides), epoxidation and hydroxylation (manufacture of plasticizers and stabilizers). It is further used for cleaning surfaces in the semiconductor industry, the chemical polishing of copper, tin and other copper alloy surfaces, and for etching electronic circuits, etc. However, because of the high cost of its production by the standard anthraquinone process,¹ hydrogen peroxide cannot be used for the production of bulk organic chemicals or for water treatments. Moreover, the anthraquinone method is not a green process. A very attractive alternative to this process is the production of hydrogen peroxide directly from the reaction between hydrogen and oxygen.

Although the formation of hydrogen peroxide in the palladium-catalyzed liquid-phase oxidation of hydrogen has been known since 1914,² and indeed several patents have been issued since then,^{3,4} this process could not be put into practice. This is mostly because of its very hazardous nature⁵ (the explosive limits of hydrogen/oxygen gas mixtures are very broad and are further increased with increasing pressure), and/or poor hydrogen peroxide selectivity and yield.^{4,5} In this process, high concentration of H⁺ and Br⁻ ions is necessary in the reaction medium to obtain high concentrations of hydrogen peroxide. These ions are obtained from strong acids, such as sulfuric, phosphoric, hydrochloric or nitric and inorganic bromides.⁶ Nevertheless, working with solutions of high acid concentration requires the use of special equipment to avoid corrosion. Furthermore, the presence of acid solutions and halogen ions favors the solution of active metals⁷ (platinum group) which first causes deactivation of the catalyst and, due to the very low dissolved metal concentration, its recovery is non-viable.

Here we report a new procedure, based on the use of sulfonic acid-functionalized resins that permits the production of hydrogen peroxide by means of a direct reaction between hydrogen and oxygen, yielding high-concentration, non-corrosive hydrogen peroxide solutions with high selectivity.

Two palladium catalysts were prepared using mesoporous ion-exchange resins functionalized with sulfonic groups. Catalysts were prepared from two commercial resins functionalized with sulfonic groups Lewatit K2621 and K2641, kindly provided by Lewatit (Bayer AG). In a first step, the resin was washed three times with acetone, using equal volumes of solvent and resin. Then, a resin suspension (4 g) was stirred with 50 ml of methanol. To this suspension, a Pd(n) acetate solution (86 mg) in acetone (20 ml) was added dropwise. The suspension was concentrated to half of the solvent in a rotary evaporator, the temperature of the bath was 318 K. The remaining solution was filtered off and the solid obtained was washed and air-dried at 333 K for 2 h. A bimetallic catalyst was prepared using a Pd/Pt atomic ratio of 10:1. The Pt salt employed was tetra-ammine platinum(n) nitrate. An account of the catalysts prepared, resins characteristics and results of chemical analysis is given in Table 1.

Both functionalized resins showed moderate specific surface areas of approximately 40 m² g⁻¹ and a high degree of cross-linking. Neither property seems to be detrimental to the liquid-phase reaction because the resins become swollen in the presence of a solvent and, therefore, access of the reagents (H₂ and O₂) to the active sites is facilitated.⁸ In all cases, the amount of palladium incorporated, determined by ICP-AES (Perkin-Elmer Optima 3300 DV), to the resins was similar and similar to that added to the solutions employed in the preparations.

The photoelectron spectra (VG Escalab 200R spectrometer) of the Pd 3d core-levels showed the characteristic spin-orbit splitting of Pd 3d levels, the most intense 3d_{5/2} component being located at lower binding energies and the least intense 3d_{3/2} one located at higher binding energies (Fig. 1). Since chemical information can be extracted from each of these components, in what follows attention will only be paid to the most intense one (Pd 3d_{5/2}). Upon applying a peak fitting procedure to the experimental Pd 3d_{5/2} spectra, two palladium species were detected. One appeared at a binding energy of 336.5 eV, which was assigned to PdO clusters, and the second one appeared at 338.2 eV, corresponding to Pd^{II} ions interacting with the -SO₃H groups of the resins. The percentage of these species was found to be a function of the resin employed in the

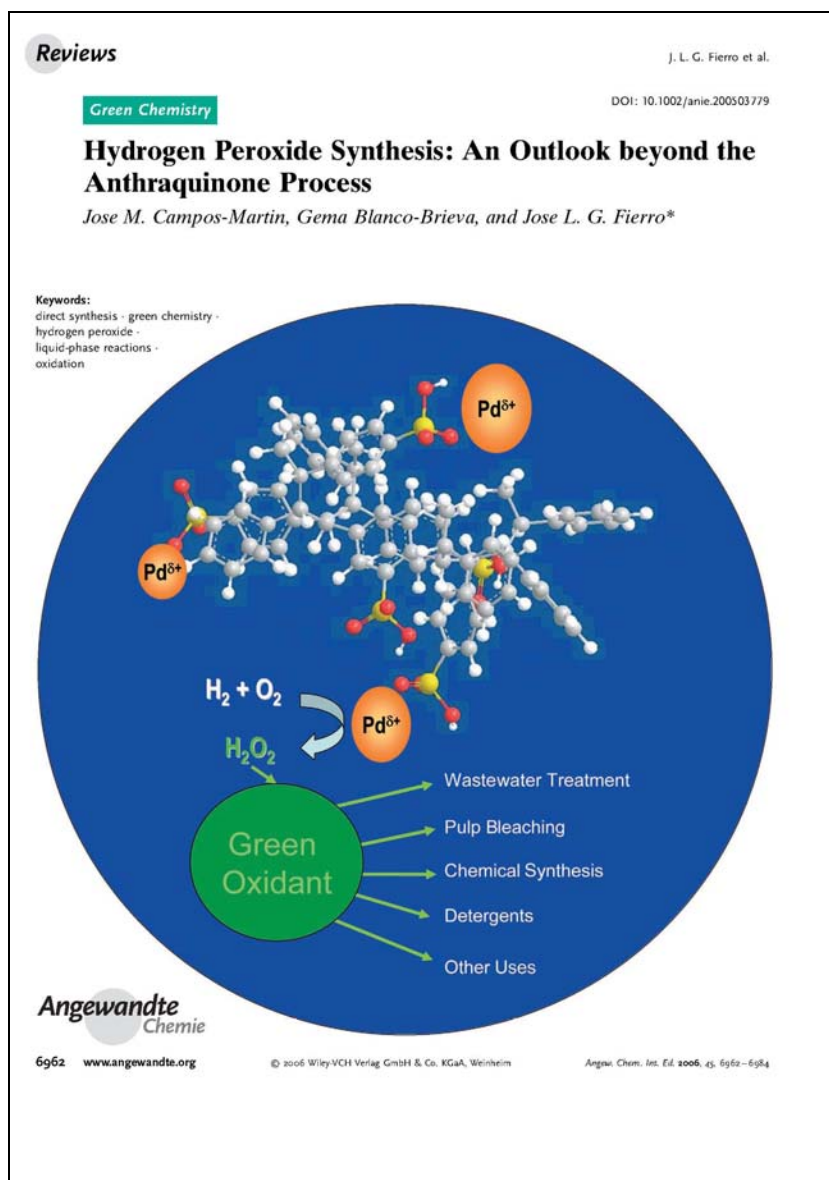
Table 1 Characteristics of the supports, catalysts prepared, binding energy of Pd 3d core-levels and Pd/S surface atomic ratio as determined by XPS

Catalyst	Resin	Exchange capacity (eq l ⁻¹)	Pore diameter (nm)	Pore volume (ml g ⁻¹)	BET Surface (m ² g ⁻¹)	% wt. Pd	BE Pd 3d _{5/2} (eV)	Pd/S μ
Cat1	K2641	4.8	70	0.30	35	1.49	336.5 (29) 338.3 (71)	0.041
Cat2	K2621	1.4	70	0.60	40	1.34	336.6 (56) 338.1 (44)	0.060
Cat3 ^a	K2621	1.4	70	0.60	40	1.37 (0.14 Pt)	336.4 (52) 338.2 (48)	0.059

^a Bimetallic catalyst with palladium/platinum.


DOI: 10.1039/b402539

J. M. Campos-Martin, **G. Blanco-Brieva**, J. L. G. Fierro "Hydrogen peroxide synthesis: An outlook beyond the anthraquinone process" *Angew. Chem. Int. Ed.* 45(42) (2006) 6962-6984



Patentes relacionadas con la tesis

G. Blanco Brieva, E. Cano Serrano, J. M. Campos Martín, J. L. G. Fierro, M. P. de Frutos Escrig "Catalyst and process to obtain hydrogen peroxide" EP1344747 (2003) Entidad titular: Repsol Química, S.A.

(19) 	Europäisches Patentamt European Patent Office Office européen des brevets		(11) EP 1 344 747 A1
(12) EUROPEAN PATENT APPLICATION			
(43) Date of publication: 17.09.2003 Bulletin 2003/38		(51) Int Cl. 7: C01B 15/029 , B01J 31/10, B01J 23/42, B01J 23/44	
(21) Application number: 02380057.6			
(22) Date of filing: 14.03.2002			
(84) Designated Contracting States: AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE TR Designated Extension States: AL LT LV MK RO SI		<ul style="list-style-type: none"> • Campos Martín, José Miguel 28045 Madrid (ES) • García Fierro, José Luis 28045 Madrid (ES) • Cano Serrano, Encarnacion 28903 Getafe, Madrid (ES) • Blanco Brieva, Gema 28925 Alcorcon, Madrid (ES) 	
(71) Applicant: REPSOL QUIMICA S.A. E-28046 Madrid (ES)		(74) Representative: Del Santo Abril, Natividad Oficina Garcia Cabrerizo, S.L., Vitrúvio, 23 28006 Madrid (ES)	
(72) Inventors: • De Frutos Escrig, Pilar 28045 Madrid (ES)			
(54) Catalyst and process to obtain hydrogen peroxide			
(57) In this invention, a process to obtain hydrogen peroxide solutions by means of the direct reaction of hydrogen and oxygen in the presence of a solvent and of catalysts constituted from noble or semi-noble metals,		or combinations of several of these metals, supported on a halogen-free acid resin, is described.	

EP 1 344 747 A1

Printed by Jouve, 75001 PARIS (FR)



A. Padilla Polo, J. M. Riesco, M. P. de Frutos Escrig, **G. Blanco Brieva**, E. Cano Serrano, M. C. Capel Sánchez, J. M. Campos Martín, J. L. G. Fierro
"Integrated process for selective oxidation of organic compounds " EP1443020
(2004) Entidad titular: Repsol Química, S.A.

(19)	 Europäisches Patentamt European Patent Office Office européen des brevets	(11)	 EP 1 443 020 A1		
(12)	EUROPEAN PATENT APPLICATION				
(43)	Date of publication: 04.08.2004 Bulletin 2004/32	(51)	Int Cl.7: C01B 15/029, C07B 33/00, B01J 31/10, B01J 23/44, B01J 23/42, C07D 301/12, C07D 303/14		
(21)	Application number: 03380019.4				
(22)	Date of filing: 03.02.2003				
(84)	<table border="0"><tr><td>Designated Contracting States: AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LI LU MC NL PT SE SI SK TR Designated Extension States: AL LT LV MK RO</td><td><ul style="list-style-type: none">• Campos Martín, José Miguel 28045 Madrid (ES)• Brieva, Gema Blanco 28925 Alcorcon (Madrid) (ES)• Serrano, Encarnacion Cano 28903 Getafe (Madrid) (ES)• Capel Sanchez, Maria del Carmen 28045 Madrid (ES)• Garcia Fierro, José Luis 28002 Madrid (ES)</td></tr></table>			Designated Contracting States: AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LI LU MC NL PT SE SI SK TR Designated Extension States: AL LT LV MK RO	<ul style="list-style-type: none">• Campos Martín, José Miguel 28045 Madrid (ES)• Brieva, Gema Blanco 28925 Alcorcon (Madrid) (ES)• Serrano, Encarnacion Cano 28903 Getafe (Madrid) (ES)• Capel Sanchez, Maria del Carmen 28045 Madrid (ES)• Garcia Fierro, José Luis 28002 Madrid (ES)
Designated Contracting States: AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LI LU MC NL PT SE SI SK TR Designated Extension States: AL LT LV MK RO	<ul style="list-style-type: none">• Campos Martín, José Miguel 28045 Madrid (ES)• Brieva, Gema Blanco 28925 Alcorcon (Madrid) (ES)• Serrano, Encarnacion Cano 28903 Getafe (Madrid) (ES)• Capel Sanchez, Maria del Carmen 28045 Madrid (ES)• Garcia Fierro, José Luis 28002 Madrid (ES)				
(71)	Applicant: REPSOL QUIMICA S.A. E-28046 Madrid (ES)				
(72)	Inventors: <ul style="list-style-type: none">• Frutos, Pilar de 28045 Madrid (ES)• Padilla, Ana 28903 Madrid (ES)• Riesco, José Manuel 28047 Madrid (ES)				
(74)	Representative: García-Cabrero y del Santo, Pedro María Oficina García Cabrero, S.L., Vitruvio, 23 28006 Madrid (ES)				
(54)	Integrated process for selective oxidation of organic compounds				
(57)	<table border="0"><tr><td>Oxidized compounds are produced in a continuous integrated process in liquid phase, which comprises: Step I, synthesis of non acidic hydrogen peroxide solutions by direct reaction between hydrogen and oxygen by catalytic reaction utilizing a noble metal catalyst. Step II, this hydrogen peroxide solution is directly</td><td>mixed with an organic substrate, a suitable catalyst and optionally a solvent. The integrated process requires no treatment step and is particularly well adapted to the production of propylene oxide.</td></tr></table>			Oxidized compounds are produced in a continuous integrated process in liquid phase, which comprises: Step I, synthesis of non acidic hydrogen peroxide solutions by direct reaction between hydrogen and oxygen by catalytic reaction utilizing a noble metal catalyst. Step II, this hydrogen peroxide solution is directly	mixed with an organic substrate, a suitable catalyst and optionally a solvent. The integrated process requires no treatment step and is particularly well adapted to the production of propylene oxide.
Oxidized compounds are produced in a continuous integrated process in liquid phase, which comprises: Step I, synthesis of non acidic hydrogen peroxide solutions by direct reaction between hydrogen and oxygen by catalytic reaction utilizing a noble metal catalyst. Step II, this hydrogen peroxide solution is directly	mixed with an organic substrate, a suitable catalyst and optionally a solvent. The integrated process requires no treatment step and is particularly well adapted to the production of propylene oxide.				

EP 1 443 020 A1

Printed by Jouve, 75001 PARIS (FR)

E. Cano Serrano, J. M. Campos Martín, J. L. G. Fierro, **G. Blanco Brieva**,
 "Process to obtain hydrogen peroxide " EP application 07380160.7 (2007) Entidad
 titular: Repsol Química, S.A.

	European Patent Office Postbus 5816 2280 HV RUSWIJK NETHERLANDS Tel.: +31 70 340 2040 Fax: +31 70 340 3016	Europäisches Patentamt	European Patent Office	Office européen des brevets
Blanco Brieva, Gema				
28924 Alcorcon ESPAGNE				
		EPO Customer Services Tel.: +31 (0)70 340 45 00		
		Date 24.06.07		
Reference		Application No./Patent No. 07380160.7-1213		
Applicant/Proprietor REPSOL YPF S.A.				

Designation as inventor - communication under Rule 17(3) EPC

You have been designated as inventor in the above-mentioned European patent application. Below you will find the data contained in the Designation of Inventor and further data mentioned in Art. 128(5) EPC:

DATE OF FILING : 01.06.07

PRIORITY : //

TITLE : Process to obtain hydrogen peroxide


DESIGNATED STATES : AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU
IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL PL PT RO SE SI SK
TR

INVENTOR (PUBLISHED = 1, NOT PUBLISHED = 2):

1/Cano Serrano, Encarnacion/	28903 Getafe/ES
1/Campos Martin, Jose Miguel/	28045 Madrid/ES
1/Garcia Fierro, Jose Luis/	28002 Madrid/ES
1/Blanco Brieva, Gema/	28924 Alcorcon/ES

DECLARATION UNDER ARTICLE 81 EPC:
 The applicant(s) has (have) acquired the right to the European patent under an agreement dated 15.12.06

RECEIVING SECTION



Otras publicaciones

- **G. Blanco-Brieva**, J. M. Campos-Martín, M. P. de Frutos, J. L. G. Fierro "Highly Effective Epoxidation of Alkenes with Ti-Containing Soluble Polymers" Chemical Communications (2001) 2228-2229.
- J. M. Campos Martín, **G. Blanco Brieva**, M. C. Capel Sánchez, R. M. García de la Cruz, R. Martos Calvente, P. P. Toribio Temprado, J. L. G. Fierro. "Tecnologías de fabricación de epóxidos: estado actual y nuevas tendencias" Quibal 48 (3) (2001),17-23.
- V. A. de la Peña O'Shea, M. C. Capel-Sanchez, **G. Blanco-Brieva**, J. M. Campos-Martin, J. L. G. Fierro. "The usefulness of TD-DFT to describe the electronic spectra of Ti-containing catalysts" Angew. Chem. Int. Ed. 42 (2003) 5851-5854
- **G. Blanco-Brieva**, M. C. Capel-Sanchez, J. M. Campos-Martin, J. L. G. Fierro, E. J. Ledez, L. Adrini, F. G. Requejo "Titanium K-edge XANES analysis to unravel the local structure of alkene epoxidation Ti-polysiloxane homogeneous catalysts" Adv. Syn. Catal. 345(12) (2003) 1314-1320
- M. C. Capel-Sanchez , V. A. de la Pena-O'Shea, **G. Blanco-Brieva**, J. Campos-Martin, J. L. G. Fierro. "TD-DFT analysis of the electronic spectra of Ti-containing catalysts" Abstracts of Papers of the American Chemical Society 228 (2004) U451-U452 007-COLL Part 1
- **G. Blanco-Brieva**, M. C. Capel-Sanchez, J. M. Campos-Martin, J. L. G. Fierro "Titanopolysiloxane soluble catalysts in alkene epoxidation with organic hydroperoxides. Precursors influence" J. Mol. Catal. A: Chemical 269(1-2) (2007) 133-140

Otras patentes

J. M. Campos Martín, **G. Blanco Brieva**, M. C. Álvarez-Galván, J. L. G. Fierro, F. Pino Martins, B. Trincado Rodríguez. "Sistema para la eliminación de hidrógeno del interior de boyas estancas evitando la formación de atmósferas explosivas" Solicitud Patente Española P200701594 (2007) Entidad titular: Marine Instruments, S.A.